

PCT/JP00/06282

10/049313 02.11.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6282

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月14日

REC'D 17 NOV 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第260453号

出 願 人

Applicant (s):

株式会社日立メディコ

EU

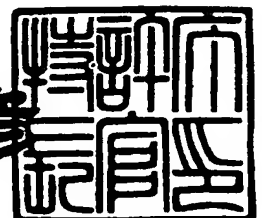
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3045619

【書類名】 特許願
 【整理番号】 99034
 【提出日】 平成11年 9月14日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 A61B 10/00

A61B 5/00

G01N 21/27

【発明の名称】 生体光計測装置

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内神田一丁目1番14号 株式会社日立
 メディコ内

【氏名】 川崎 真護

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内神田一丁目1番14号 株式会社日立
 メディコ内

【氏名】 市川 祝善

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内神田一丁目1番14号 株式会社日立
 メディコ内

【氏名】 川口 文男

【特許出願人】

【識別番号】 000153498

【氏名又は名称】 株式会社日立メディコ

【代理人】

【識別番号】 100083552

【弁理士】

【氏名又は名称】 秋田 収喜

【電話番号】 03-3893-6221

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014579

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 生体光計測装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光源からの複数波長の光を測定対象に照射する手段と、前記測定対象内を通過した光を複数部位から集光する手段と、該集光した通過光から前記測定対象の生体通過光強度画像を生成し表示する画像生成手段とを備えた生体光計測装置において、

X軸、Y軸及びZ軸で規定される三次元座標系における前記照射位置及び前記集光位置を計測する計測手段を備え、前記画像生成手段は前記三次元座標系での照射位置及び集光位置に基づいて前記生体通過光強度画像を補正し表示する手段と、該補正後の生体通過光強度画像上に前記照射位置及び前記集光位置を表示する手段とを備えたことを特徴とする生体光計測装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の生体光計測装置において、

前記計測手段は前記測定対象の形状を計測する手段を備え、前記画像生成手段は前記測定対象の形状情報から当該測定対象を輪郭と複数の楕円とによって表示する手段と、この表示された測定対象上に前記照射位置及び前記集光位置、前記補正後の生体通過光強度画像を表示する手段とを備えたことを特徴とする生体光計測装置。

【請求項 3】 光源からの複数波長の光を測定対象に照射する工程と、前記測定対象内を通過した光を複数部位から集光する工程と、集光した通過光から前記測定対象の生体通過光強度画像を生成する工程と、X軸、Y軸及びZ軸で規定される三次元座標系における測定対象の形状を計測する工程と、前記測定対象の形状情報から当該測定対象を輪郭と複数の楕円とによって表示する工程と、前記三次元座標系における前記照射位置及び集光位置を計測する工程と、輪郭と複数の楕円とによって表示された測定対象上に前記照射位置及び集光位置を表示する工程と、前記三次元座標系での照射位置及び集光位置に基づいて前記生体通過光強度画像を補正し補正後の生体通過光強度画像を前記測定対象上に表示する工程とを備えたことを特徴とする生体通過光強度画像の生成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生体光計測装置に関し、特に、生体の体表形状に沿った生体通過光強度画像の生成に適用して有効な技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、生体内部を簡便且つ生体に害を与えずに計測する装置が臨床医学及び脳科学等の分野で切望されていた。この要望に対し、可視から赤外の波長の光を生体に照射し、生体を通過した光を検出することで生体内部を計測する装置が、例えば、特開平9-98972公報（以下、「文献1」と記す）もしくは特開平9-149903公報（以下、「文献2」と記す）に記載されていた。

【0003】

これらの文献に記載の「生体光計測装置」は、異なる変調周波数の光を発生させる変調半導体レーザと、発生された光を生体に誘導し異なる位置に照射する照射用光ファイバと、生体を通過した光を集光しフォトダイオードに誘導する検出用光ファイバと、照射用及び検出用光ファイバの先端部分を生体の所定位置に固定させる計測プローブと、フォトダイオードから出力される生体通過強度を表す電気信号（以下、「生体通過強度信号」と記す）から波長及び照射位置に対応する反射光強度をそれぞれ分離するロックインアンプと、ロックインアンプの出力をデジタル信号に変換するA/D変換器と、A/D変換後の生体通過強度信号から計測点毎の酸化及び還元ヘモグロビン濃度の相対変化量を計算し、この相対変化量を生体通過強度画像（トポグラフィ画像）として表示する表示装置とから構成されていた。

【0004】

この従来の生体光計測装置では、照射用光ファイバ及び検出用光ファイバを固定するプローブホルダと称される固定部材が計測プローブに形成されており、この計測プローブ上におけるプローブホルダ位置を基準としてトポグラフィ画像を生成し表示していた。すなわち、従来の生体光計測装置では、計測プローブに配

置される照射用及び検出用光ファイバの二次元平面上における取り付け位置に基づいてトポグラフィ画像を生成し、生体の計測部位を模した二次元平面像上にトポグラフィ画像を位置合わせし、二次元平面像と共にトポグラフィ画像を同一表示領域内に表示させていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、前記従来技術を検討した結果、以下の問題点を見いだした。

従来の生体光計測装置では、例えば、頭部を計測部位とした場合には、脳内のヘモグロビン変化の活性化状態及び局所的な脳内出血の測定等が可能であった。しかしながら、従来の生体光計測装置では、ヘモグロビン変化等が脳のどの領域で生じたものかを容易且つ正確に特定することができないという問題があった。

【0006】

すなわち、従来の生体光計測装置では、例えば脳の中心溝等のように、計測部位の目安となる画像をトポグラフィ画像に投影させることによって、ヘモグロビンの変化領域を特定していた。このときの目安となる画像とトポグラフィ画像との位置合わせは、計測プローブの装着状態に基づいて検者が目安となる画像をトポグラフィ画像に投影させていたので、ヘモグロビン変化等が脳のどの領域で生じたものかを容易に把握することができなかった。

【0007】

本発明の目的は、三次元的に配置される光照射位置及び光検出位置とトポグラフィ画像との位置関係を明確にすることが可能な技術を提供することにある。

【0008】

本発明の他の目的は、計測部位におけるヘモグロビン量の変化量及び変化領域を容易に把握することが可能な技術を提供することにある。

【0009】

本発明のその他の目的は、診断効率を向上することが可能な技術を提供することにある。

本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述及び添付図面によって明らかになるであろう。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、下記のとおりである。

(1) 光源からの複数波長の光を測定対象に照射する手段と、前記測定対象内を通過した光を複数部位から集光する手段と、該集光した通過光から前記測定対象の生体通過光強度画像を生成し表示する画像生成手段とを備えた生体光計測装置において、X軸、Y軸及びZ軸で規定される三次元座標系における前記照射位置及び前記集光位置を計測する計測手段を備え、前記画像生成手段は前記三次元座標系での照射位置及び集光位置に基づいて前記生体通過光強度画像を補正し表示する手段と、該補正後の生体通過光強度画像上に前記照射位置及び前記集光位置を表示する手段とを備えた。

【0011】

(2) 前述した(1)に記載の生体光計測装置において、前記計測手段は前記測定対象の形状を計測する手段を備え、前記画像生成手段は前記測定対象の形状情報から当該測定対象を輪郭と複数の楕円とによって表示する手段と、この表示された測定対象上に前記照射位置及び前記集光位置、前記補正後の生体通過光強度画像を表示する手段とを備えた。

【0012】

(3) 前述した(1)もしくは(2)に記載の生体光計測装置において、光源から測定対象に複数波長の光を誘導する照射ファイバと、集光した光を計測装置本体に誘導する集光ファイバと、前記照射ファイバ及び集光ファイバの一端を所定間隔に保持する計測プローブとを備え、前記計測手段は前記計測プローブ位置を特定し、該計測プローブ位置と該計測プローブにより保持される照射ファイバ位置及び集光ファイバ位置とからそれぞれの照射ファイバ位置及び集光ファイバ位置を特定する。

【0013】

(4) 前述した(1)もしくは(2)に記載の生体光計測装置において、光源から測定対象に複数波長の光を誘導する照射ファイバと、集光した光を計測装置

本体に誘導する集光ファイバと、前記照射ファイバ及び集光ファイバの一端を所定間隔に保持する計測プローブとを備え、前記計測手段は前記計測プローブに保持された前記照射ファイバ及び集光ファイバの配置位置を計測する手段である。

【0014】

(5) 前述した(1)乃至(4)の内の何れかに記載の生体光計測装置において、前記画像生成手段は、輪郭と複数の楕円とによって表示した前記測定対象上に表示する照射位置及び集光位置の表示及び非表示を制御する手段を備えた。

【0015】

(6) 光源からの複数波長の光を測定対象に照射する工程と、前記測定対象内を通過した光を複数部位から集光する工程と、集光した通過光から前記測定対象の生体通過光強度画像を生成する工程と、X軸、Y軸及びZ軸で規定される三次元座標系における測定対象の形状を計測する工程と、前記測定対象の形状情報から当該測定対象を輪郭と複数の楕円とによって表示する工程と、前記三次元座標系における前記照射位置及び集光位置を計測する工程と、輪郭と複数の楕円とによって表示された測定対象上に前記照射位置及び集光位置を表示する工程と、前記三次元座標系での照射位置及び集光位置に基づいて前記生体通過光強度画像を補正し補正後の生体通過光強度画像を前記測定対象上に表示する工程とを備えた生体通過光強度画像の生成方法。

【0016】

前述した(1)～(5)の手段によれば、計測手段がX軸、Y軸及びZ軸で規定される三次元座標系における照射位置及び集光位置を計測する。次に、画像生成手段が三次元座標系での照射位置及び集光位置に基づいて、生体通過光強度画像を補正し表示する。また、画像生成手段は補正後の生体通過光強度画像上に照射位置及び集光位置を表示する。これによって、三次元座標系における生体通過光強度画像と、測定対象に複数波長の光を照射した位置及び測定対象内を通過した光を集光した位置との位置関係を明確にすることが可能となる。その結果、測定対象のどの位置でヘモグロビン濃度がどのように変化しているかを容易に把握することが可能となる。従って、診断効率を向上させることが可能となる。

【0017】

このとき、計測手段が測定対象の形状を計測し、画像生成手段が測定対象の形状情報から当該測定対象を輪郭と複数の楕円とによって表示し、この表示された測定対象上に補正後の生体通過光強度画像を表示することによって、測定対象における計測部位と照射位置及び集光位置並びに生体通過光強度画像との位置関係を明確にすることが可能となるので、測定対象のどの位置でヘモグロビン濃度がどのように変化しているかをさらに容易に把握することが可能となる。また、検者は測定対象の計測部位に対するヘモグロビン量の変化領域の特定が容易となるので、診断効率をさらに向上させることが可能となる。

【0018】

前述した（6）の手段によれば、光源からの複数波長の光を測定対象に照射する工程と、前記測定対象内を通過した光を複数部位から集光する工程と、集光した通過光から前記測定対象の生体通過光強度画像を生成する工程と、X軸、Y軸及びZ軸で規定される三次元座標系における測定対象の形状を計測する工程と、測定対象の形状情報から当該測定対象を輪郭と複数の楕円とによって表示する工程と、三次元座標系における照射位置及び集光位置を計測する工程と、輪郭と複数の楕円とによって表示された測定対象上に照射位置及び集光位置を表示する工程と、三次元座標系での照射位置及び集光位置に基づいて生体通過光強度画像を補正し補正後の生体通過光強度画像を測定対象上に表示する工程とを備えることによって、測定対象における計測部位と照射位置及び集光位置並びに生体通過光強度画像との位置関係を明確にすることが可能となる。その結果、測定対象のどの位置でヘモグロビン濃度がどのように変化しているかを容易に把握することが可能となる。また、検者は測定対象の計測部位に対するヘモグロビン量の変化領域の特定が容易となるので、診断効率を向上させることが可能となる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、発明の実施の形態（実施例）とともに図面を参照して詳細に説明する。

なお、発明の実施の形態を説明するための全図において、同一機能を有するも

のは同一符号を付け、その繰り返しの説明は省略する。

【 0 0 2 0 】

《全体構成》

図 1 は本発明の一実施の形態である生体光計測装置の概略構成を説明するための図であり、1 は光源部、2 は光モジュール、3 は発振部、8 は照射用光ファイバ、9 は測定対象、10 は検出用光ファイバ、11 はフォトダイオード、12 はロックインアンプモジュール、16 は A/D 変換器、17 は制御手段、18 は記録手段、19 は処理手段（画像生成手段）、20 は表示手段、21 は三次元位置検出手段（計測手段）を示す。ただし、制御手段 17 及び処理手段 19 における計測値の処理、並びに三次元位置検出手段 21 を除く他の構成は、周知の手段及び機構を用いる。

【 0 0 2 1 】

本実施の形態では、測定対象 9 として例えば人体の頭部の皮膚表面から光を照射し、頭部の皮膚表面で検出された通過光から脳機能を画像化する場合を、計測チャンネルの個数すなわち計測位置が 12 の場合について説明する。もちろん、本発明は測定対象 9 として人体以外の生体及び頭部以外の他の部位あるいは生体以外にも適用可能である。また、光照射位置及び光検出位置の数を増減させることにより、計測チャンネルの個数すなわち計測位置を増減させることが可能であり、計測領域を拡大・減少あるいは変形させることも可能となる。

【 0 0 2 2 】

図 1 において、光源部 1 は 4 個の光モジュール 2 から構成されている。各光モジュール 2 は、可視から赤外の波長領域中で複数の波長、例えば 780 nm 及び 830 nm の二波長の光をそれぞれ放射する 2 個の図示しない半導体レーザから構成されている。これらの二波長の値は、780 nm と 830 nm とに限定されるものではなく、また、波長数も二波長に限定されるものではない。この光源部 1 については、半導体レーザの代わりに発光ダイオードを用いてもよい。この光源 1 に含まれる全ての半導体レーザである 8 個の半導体レーザは、それぞれ発振周波数の異なる図示しない発振器で構成される発振部 3 により、それぞれ変調される。ただし、この変調として、本実施の形態では正弦波によるアナログ変調の

場合を示すが、これに限定されることはなく、それぞれ異なる時間間隔の矩形波によるデジタル変調を用いてもよい。また、光モジュール 2 には、各半導体レーザを駆動する図示しない駆動回路と、それぞれの半導体レーザから放射された 780 nm 及び 830 nm の波長の光を 1 本の光ファイバ（照射用光ファイバ 8）に導入させる図示しない光ファイバ結合器とが備えられている。

【0023】

従って、光源部 1 から放射される二波長光を混合した光は、各光モジュール 2 にその一端が接続される 4 本の照射用光ファイバ 8 で誘導され、他端である先端部分から測定対象 9 に照射される。このとき、各照射用光ファイバ 8 の他端側は図示しない計測プローブに固定され、それぞれ異なる位置に光を照射する。ただし、本実施の形態では、照射用光ファイバ 8 及び検出用光ファイバ 10 の先端部分は、交互に正方格子上に配置される。なお、計測プローブの詳細については、例えば、文献 2 に記載される。

【0024】

頭部内を通過した光すなわち生体通過光は、図示しない計測プローブに一端が固定された 5 本の検出用光ファイバ 10 でそれぞれ集光され、各検出用光ファイバ 10 の他端に接続される光検出器であるフォトダイオード 11 で検出される。このフォトダイオード 11 としては、高感度な光計測が実現可能な周知のアバランシェフォトダイオードが望ましい。また、光検出器としては、光電子増倍管等の光電変換素子ならば他のものでもよい。

【0025】

これらのフォトダイオード 11 で生体通過光は電気信号（以下、「生体通過光強度信号」と記す）に変換された後、変調信号の選択的な検出回路である例えば複数のロックインアンプから構成されるロックインアンプモジュール 12 で、照射位置且つ波長に対応した変調信号が選択的に検出される。このとき、ロックインアンプモジュール 12 から出力される変調信号は、波長及び照射位置に対応する生体通過強度信号にそれぞれ分離されたものである。ただし、本実施の形態では、二波長の光を用いて 12 個の計測位置での計測を行うので、計測すべき信号数は 24 となる。従って、本実施の形態のロックインアンプモジュール 12 では

、合計24個の図示しないロックインアンプを用いる。ただし、デジタル変調を用いた場合には、変調信号検出としてデジタルフィルタもしくはデジタルシグナルプロセッサを用いることが可能である。

【0026】

ロックインアンプモジュール12からアナログ出力される生体通過光強度信号は、24チャンネルのA/D変換器（アナログデジタル変換器）16によりそれぞれデジタル信号に変換される。それぞれのデジタル信号は、波長及び照射位置毎の生体通過光強度信号である。

【0027】

以上に説明した計測動作は、従来の生体光計測装置による計測動作と同じであり、この計測動作は制御手段17により制御されている。また、以下に説明する本実施の形態の生体光計測装置に固有の計測信号処理動作についても、制御手段17により制御される。

【0028】

本実施の形態の生体光計測装置に固有の計測として、測定対象9に対する生体光計測の開始前あるいは終了後に、三次元位置検出手段21によって測定対象9の外形形状を特定するために必要となる個所（以下、「基準位置」と記す）の三次元位置計測、並びに照射用光ファイバ8及び検出用光ファイバ10と測定対象9との接触位置（以下、「プローブ位置」と記す）の三次元位置計測を行う。具体的には、基準位置として、次の5点の基準点を測定する。左耳位置、右耳位置、鼻のくぼみ位置（ナジオン）、後頭部（イニオン）の位置である。次に、プローブ位置を全てのファイバーに指定されたチャンネルの順番で測定する。ここで得られたプローブ位置の座標データを、先に特定した基準点からの座標に変換することで、基準位置とプローブ位置との位置関係が明らかになる。計測された基準位置及びプローブ位置は、記録手段18に記録される。ただし、三次元位置検出手段21としては、例えば、「渡辺英寿：“ニューロナビゲータ現状と将来”、先端医療、Vol. 5, No. 2, pp76-78, 1998」に記載のニューロナビゲータと称される位置検出手段を用いることによって実現可能である。

【0029】

一方、デジタル信号に変換された生体通過光強度信号は、記録手段18で記録される。記録手段18に記録された生体通過光強度信号は処理手段19に読み出され、該処理手段19において、生体通過光の計測位置毎に、生体通過光強度信号から求められる脳活動に伴う酸素化ヘモグロビン濃度変化及び脱酸素化ヘモグロビン濃度変化、さらには血流量に対応するヘモグロビン濃度総量を示すトポグラフィ像が計算される。ただし、このときの各光ファイバ間の距離は、各光ファイバを測定対象9に固定させる計測プローブでの間隔である30mmが使用される。次に、処理手段19は記録手段18からプローブ位置の三次元位置情報を読み出し、このプローブ位置情報に基づいて、処理手段19は各計測位置における光ファイバ間の距離を計算する。次に、計算によって得られた計測時における三次元空間における光ファイバ間の距離で酸素化ヘモグロビン濃度変化及び脱酸素化ヘモグロビン濃度変化並びにヘモグロビン濃度総量を示すトポグラフィ像を補正し、該補正値を複数の計測位置での経時情報として表示手段20の表示画面上に表示させる。このとき、本実施の形態の生体光計測装置では、処理手段19は記録手段18から測定対象9の外形形状の三次元情報である基準位置の情報を読み出し、この基準位置の情報に基づいて、処理手段19は測定対象9の外形形状をその輪郭と複数の楕円とで示す像であるワイヤーフレーム像として生成し、補正後の酸素化ヘモグロビン濃度変化及び脱酸素化ヘモグロビン濃度変化並びにヘモグロビン濃度総量を示すトポグラフィ像と一緒に表示手段20の表示画面上に表示させる。さらには、処理手段19はトポグラフィ像と一緒に照射用光ファイバ8及び検出用光ファイバ10と測定対象9との接触位置を表示画面上に表示させる。これによって、三次元的に表示されるトポグラフィ像と照射位置及び検出位置との位置関係を明確にすることができる。従って、計測部位におけるヘモグロビン量の変化量及び変化領域を正確に特定することができる。その結果として、検者の診断効率を向上させることが可能となる。なお、各計測位置の生体通過光強度信号から酸素化及び脱酸素化ヘモグロビン濃度変化並びにヘモグロビン濃度総量を計算する方法については、文献1及び文献2に記載されているので、詳細な説明は省略する。

【 0 0 3 0 】

次に、図 2 に本実施の形態の処理手段での生体通過光強度画像の生成動作の詳細を説明するための図を示し、以下、図 2 に基づいて、処理手段 1 9 におけるトポグラフィ像の生成手順を説明する。ただし、以下の説明は、従来の生体光計測装置における処理手段と動作が異なる生成動作についてのみ説明する。

【 0 0 3 1 】

本フローの開始は、図示しない入力手段からのトポグラフィ画像の生成指示であり、具体的には、トポグラフィ画像の生成指示に基づいて制御手段 1 7 が処理手段 1 9 に出力するトポグラフィ画像の生成開始指示である。このとき、制御手段 1 7 は、頭部形状に係わる三次元位置情報 2 0 1、並びに照射用及び検出用光ファイバ 8, 1 0 と測定対象 9 との接触位置に係わる三次元位置情報 2 0 2 を、記録手段 1 8 から処理手段 1 9 に出力させるための指示がなされる。ただし、三次元位置情報 2 0 1 は、測定対象 9 の外形形状を特定するために計測された全ての基準位置の座標情報である。

【 0 0 3 2 】

処理手段 1 9 は、まず、測定対象 9 の計測部位である頭部の形状を計測した三次元位置情報 2 0 1 から頭部の三次元ワイヤーフレーム画像を生成する。具体的には、基準位置として測定した 5 点（左耳位置、右耳位置、鼻のくぼみ位置（ナジオン）、後頭部（イニオン））の座標を用いて、XYZ 座標系による放物線近似を行うことによって、頭部形状のワイヤーフレーム画像を生成する。

【 0 0 3 3 】

次に、処理手段 1 9 は、照射用及び検出用光ファイバ 8, 1 0 の先端部分と測定対象 9 との接触位置に係わる三次元位置情報 2 0 2 である光照射位置（照射位置）及び光検出位置（集光位置）の三次元位置情報に基づいて、計測部位である頭部の三次元フレーム像を生成（構成）する（ステップ 2 0 3）。この後、処理手段 1 9 は、生成された三次元フレーム像上における光照射位置及び光検出位置を特定し、プロットする（ステップ 2 0 4）。次に、処理手段 1 9 は、従来と同様の手順、すなわち、光照射位置と光検出位置との距離が全て設計距離である 3 0 mm として、トポグラフィ像を生成する（ステップ 2 0 5）。このステップ 2

05では、例えば、図3に示すように、頭部に合わせて光照射位置及び光検出位置が間隔30mmで正方格子状に配列されているものとし、それぞれ隣接する光照射位置と光検出位置との中間位置である12個の計測位置において、脳に対する刺激が加えられていない時と脳に刺激が加えられている時との酸素化ヘモグロビン濃度変化及び脱酸素化ヘモグロビン濃度変化並びにヘモグロビン濃度総量の変化を求める。次に、各計測位置におけるこれらヘモグロビン濃度変化の値を、例えば、3次スプライン補間により画像化し、この画像をトポグラフィ像とする。なお、ヘモグロビン濃度変化の値から3次スプライン補間によりトポグラフィ像を得る時の詳細については、文献1及び文献2に記載されているので、詳細な説明は省略する。

【0034】

次に、処理手段19は、読み込んだ光照射位置及び光検出位置202からそれぞれ隣接する光照射位置及び光検出位置の三次元空間における距離dを各計測位置毎に計算する。このとき本実施の形態では、計測位置数は12個となるので、計算によって算出された光照射位置及び光検出位置の三次元空間における距離dも12個となる。次に、処理手段19は、補正前のトポグラフィ像である二次元の光照射位置及び光検出位置に基づいたトポグラフィ像Hb data(original)を下記の式(1)に従って補正し、補正後のトポグラフィ像である三次元の光照射位置及び光検出位置に基づいたトポグラフィ像Hb data(new)を生成する(ステップ206)。具体的には、3次スプライン補間によって得られたトポグラフィ像の各画素毎の画素値を、その画素に最も近い計測位置の距離dで補正する。なお、このときの補正は、前述するように、下記の数1に従う。

【0035】

【数1】

$$\text{Hb data(new)} = \text{Hb data(original)} \times \text{Distance} \quad \cdots (1)$$

ただし、 $\text{Distance} = d / 30$

次に、処理手段19は、補正後のトポグラフィ像をステップ203で生成したワイヤフレーム像に沿ったトポグラフィ像に変換する。具体的には、トポグラフィ像を構成する各画素の画素値を、頭部ワイヤフレーム座標に合わせて3次元

マッピング補間を行うことにより、三次元トポグラフィ像画像へ変換する。

【 0 0 3 6 】

この後に、処理手段 1 9 は、ワイヤースケイム像にトポグラフィ像を重ねた三次元像を生成し、その三次元像を図示しない入力手段から指示された視点位置から見た二次元の画像（以下、「三次元的トポグラフィ像」と記す）に変換し、表示手段 2 0 の表示面上に表示させ（ステップ 2 0 7）、終了となる。従って、実施の形態 1 の生体光計測装置では、計測対象 9 のワイヤースケイム像に沿ったトポグラフィ画像を生成することができる。

【 0 0 3 7 】

図 4 は本実施の形態の表示手段に表示された三次元的トポグラフィ像の一例を示す図である。ただし、本実施の形態の生体光計測装置では、刺激によるヘモグロビン濃度変化量の小さい領域を青色で示し、濃度変化量の大きい領域を赤色で示し、その中間部分を青色と赤色との中間色で表示するようにしている。しかしながら、図 4 ではヘモグロビン濃度変化の様子が分かるようにするために、赤色及び青色部分をそれぞれディザ表示としている。

【 0 0 3 8 】

図 4 において、4 0 1 は測定対象 9 のワイヤースケイム像、4 0 2 はヘモグロビン濃度変化量が小さい領域、4 0 3 はヘモグロビン濃度変化量が高い領域を示す。また、ワイヤースケイム像 4 0 1 に重ねて表示される数字は、計測位置のチャンネル番号すなわち光照射位置及び光検出位置を示す。

【 0 0 3 9 】

図 4 から明らかなように、本実施の形態の生体光計測装置では、計測結果である三次元トポグラフィ像と共に、この三次元トポグラフィ像上に光照射位置及び光検出位置の表示を行うことができるので、照射用光ファイバ及び検出用光ファイバと測定対象 9 との接触位置を正確に把握することが可能となる。その結果、測定対象 9 のどの位置でヘモグロビン濃度がどのように変化しているかを容易に把握することが可能となり、診断効率を向上させることができる。

【 0 0 4 0 】

さらには、本実施の形態の生体光計測装置では、測定対象 9 の測定部位の表面

形状を模したワイヤースケッチ像 401 と共に、トポグラフィ像を表示させた三次元的トポグラフィ像表示を行うことが可能となるので、計測部位におけるヘモグロビン量の変化量及び変化領域を正確に特定することができる。その結果、診断効率をさらに向上することができる。

【0041】

以上説明したように、本実施の形態の生体光計測装置では、それぞれが平行でない X 軸、Y 軸及び Z 軸で三次元空間に配置される測定対象 9 と光照射位置及び光検出位置とを特定する三次元位置検出手段 21 を備え、該三次元位置検出手段 21 によって計測した計測部位の外形形状と光照射位置及び光検出位置とに基づいて、計測部位の外形形状とトポグラフィ像と光照射位置及び光検出位置とを三次元空間内に形成した三次元トポグラフィ像を生成し、三次元トポグラフィ像を所望の視点位置から観察した三次元的トポグラフィ像を表示する構成となっている。従って、測定対象 9 の計測部位に対するヘモグロビン量の変化領域を正確に特定することが可能となる。その結果、検査者は測定対象 9 の計測部位に対するヘモグロビン量の変化領域の特定が容易となるので、診断効率を向上することができる。

【0042】

また、本実施の形態の生体光計測装置では、計測部位に計測プローブを装着した状態で光照射位置及び光検出位置を計測することができる、すなわち、計測部位の外形形状と光照射位置及び光検出位置との位置関係を正確に計測することが可能となる。その結果、三次元的トポグラフィ像における計測部位の外形形状を示すワイヤースケッチ像 401 と、該ワイヤースケッチ像 401 と共に表示されるトポグラフィ像との位置ずれを最小限に抑えることができるという効果もある。

【0043】

なお、本実施の形態の生体光計測装置では、まず、計測時における光ファイバの設計間隔で各計測位置毎に酸素化及び脱酸素化ヘモグロビン濃度変化並びにヘモグロビン濃度総量を計算し、その後、三次元計測された光ファイバ位置から計算された光ファイバ間隔で、各計測位置毎に酸素化及び脱酸素化ヘモグロビン

濃度変化並びにヘモグロビン濃度総量を補正する構成としたが、これに限定されることはなく、例えば、まず、三次元計測された光ファイバ位置から計測時における光ファイバ間隔を計算し、この計算された光ファイバ間隔に基づいて、各計測位置毎に酸素化及び脱酸素化ヘモグロビン濃度変化並びにヘモグロビン濃度総量を計算してもよいことはいうまでもない。

【 0 0 4 4 】

また、本実施の形態の生体光計測装置では、測定対象 9 の外形形状をワイヤースケッチ像としたが、これに限定されることはなく、例えば、測定対象 9 に対する計測点数を増やすことによって、例えば X 線 CT 装置での三次元表示のように、測定対象 9 の表面モデルを作成し、この表面モデルを透視変換することによって得られる三次元的立体表示等でもよいことはいうまでもない。

【 0 0 4 5 】

以上、本発明者によってなされた発明を、前記発明の実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は、前記発明の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々変更可能であることは勿論である。

【 0 0 4 6 】

【発明の効果】

本願において開示される発明のうち代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、下記の通りである。

(1) 三次元的に配置される光照射位置及び光検出位置とトポグラフィ画像との位置関係を明確にすることができる。

(2) 計測部位におけるヘモグロビン量の変化量及び変化領域を容易に把握することができる。

(3) 診断効率を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施の形態である生体光計測装置の概略構成を説明するための図である。

【図 2】

本実施の形態の処理手段での生体通過光強度画像の生成動作の詳細を説明するための図である。

【図 3】

従来と同様の処理手順による生体通過光強度画像の生成動作を説明するための図である。

【図 4】

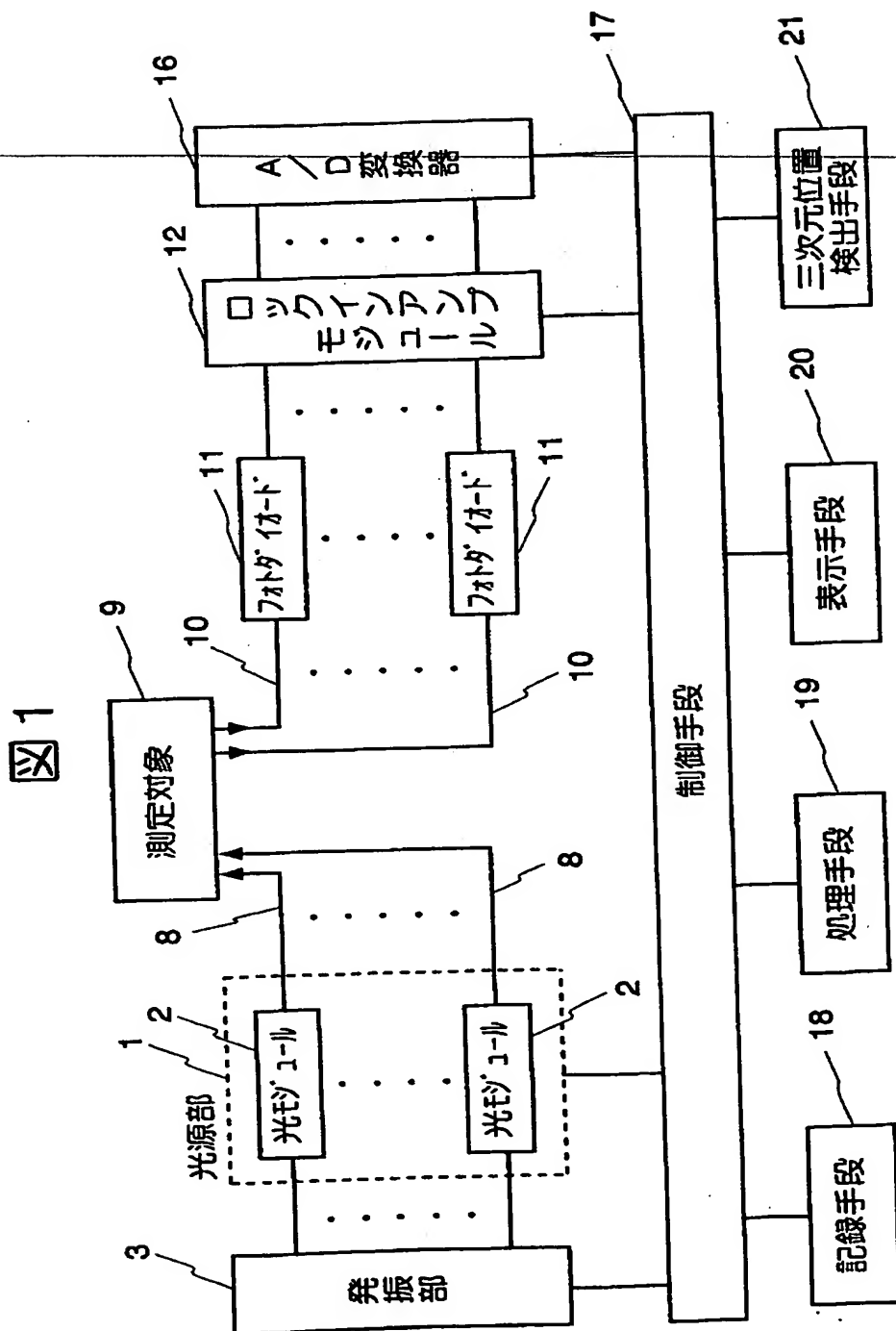
本実施の形態の表示手段に表示された三次元的トポグラフィ像の一例を示す図である。

【符号の説明】

1…光源部、2…光モジュール、3…発振部、8…照射用光ファイバ、9…測定対象、10…検出用光ファイバ、11…フォトダイオード、12…ロックインアンプモジュール、16…A/D変換器、17…制御手段、18…記録手段、19…処理手段、20…表示手段、21…三次元位置検出手段、201…頭部形状に係わる三次元位置情報、202…照射用及び検出用光ファイバと測定対象との接触位置に係わる三次元位置情報、401…測定対象のワイヤースケルトン像、402…ヘモグロビン濃度変化量が小さい領域、403…ヘモグロビン濃度変化量が多い領域。

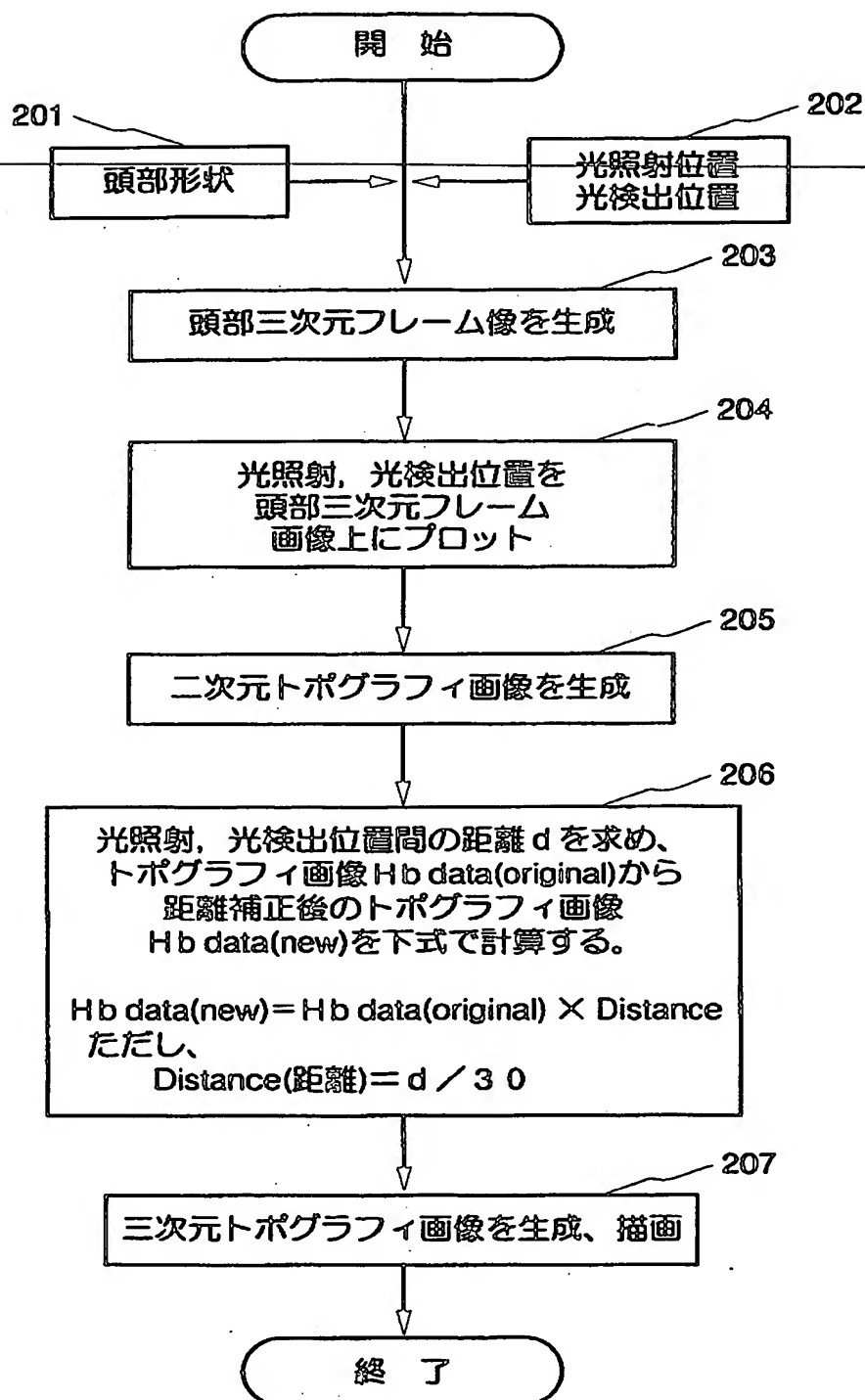
【書類名】 図面

【図 1】



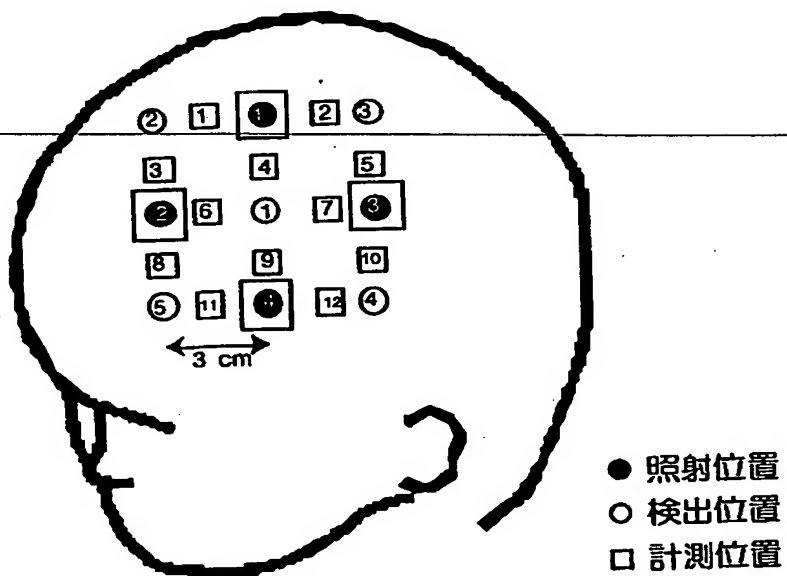
【図 2】

図 2

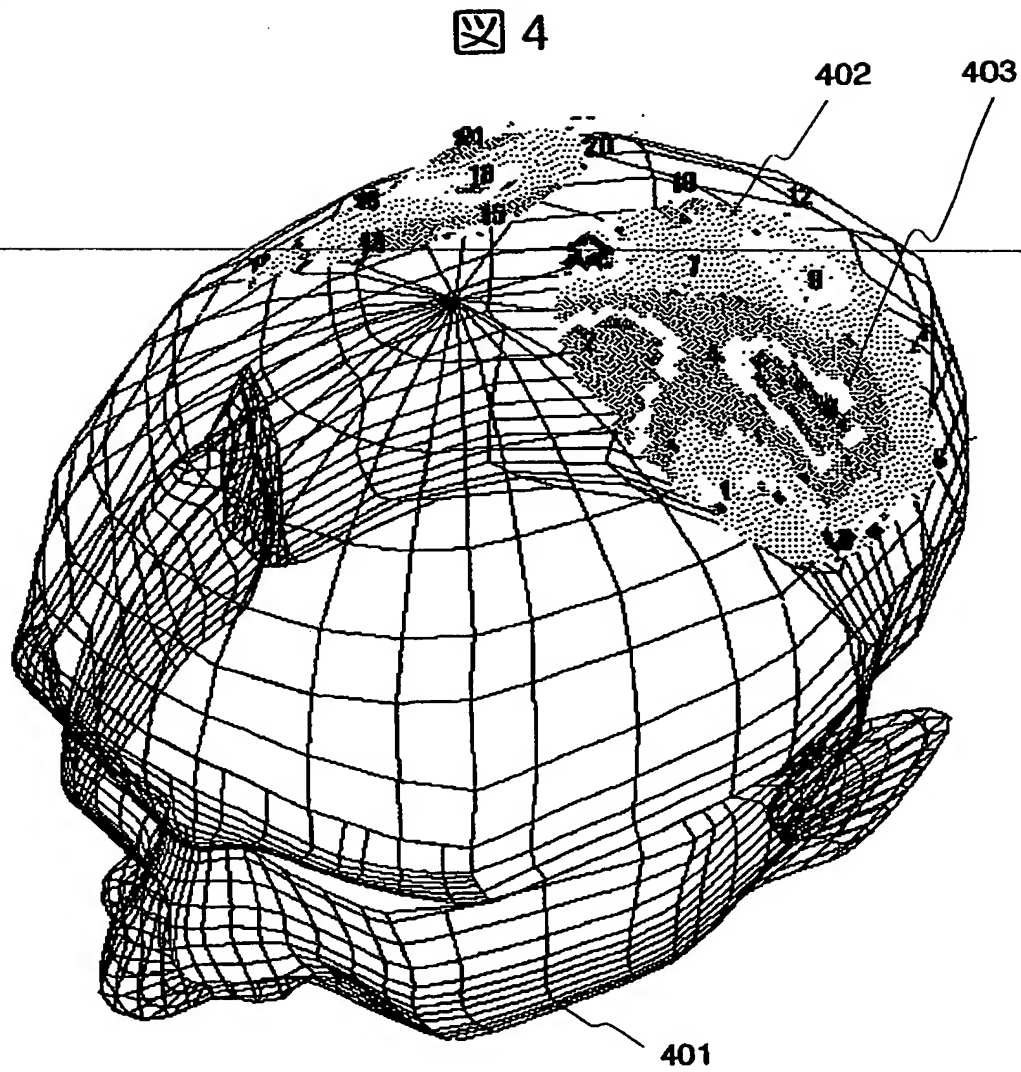


【図 3】

図 3



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 三次元的に配置される光照射位置及び光検出位置とトポグラフィ画像との位置関係を明確にすることが可能な技術を提供すること。

【解決手段】 光源からの複数波長の光を測定対象に照射する手段と、前記測定対象内を通過した光を複数部位から集光する手段と、該集光した通過光から前記測定対象の生体通過光強度画像を生成し表示する画像生成手段とを備えた生体光計測装置において、X軸、Y軸及びZ軸で規定される三次元座標系における前記照射位置及び前記集光位置を計測する計測手段を備え、前記画像生成手段は前記三次元座標系での照射位置及び集光位置に基づいて前記生体通過光強度画像を補正し表示する手段と、該補正後の生体通過光強度画像上に前記照射位置及び前記集光位置を表示する手段とを備えた。

【選択図】 図 1

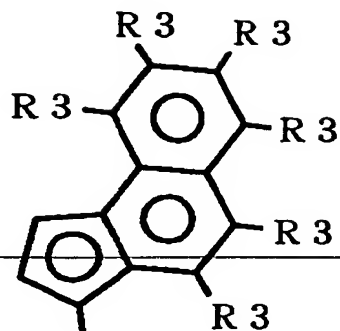
出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000153498]

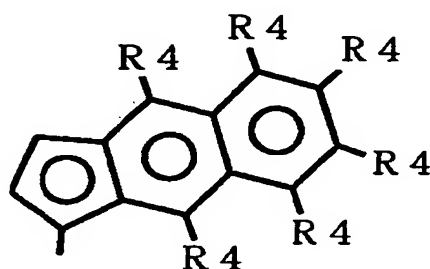
1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区内神田1丁目1番14号
氏 名	株式会社日立メディコ

【化 9】



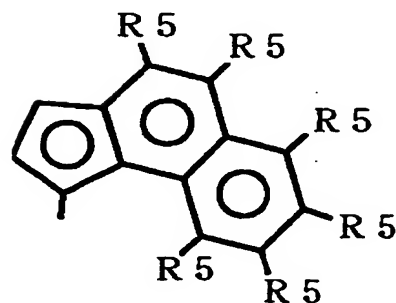
【0 0 3 5】

【化 1 0】



【0 0 3 6】

【化 1 1】



【0 0 3 7】

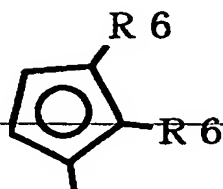
非置換ベンゾインデニル基として、4，5－ベンゾー1－インデニル、（別名ベンゾ（e）インデニル）、5，6－ベンゾー1－インデニル、6，7－ベンゾー1－インデニルが、置換ベンゾインデニル基として、 α －アセナフトー1－インデニル基等が例示できる。

非置換または置換インデニル基、非置換または置換シクロペンタジエニル基、

非置換または置換フルオレニル基は、化 12～14 で表すことができる。

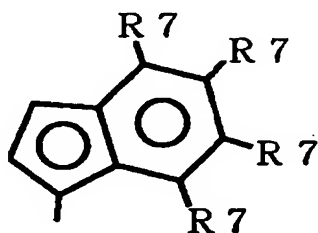
【0038】

【化 12】



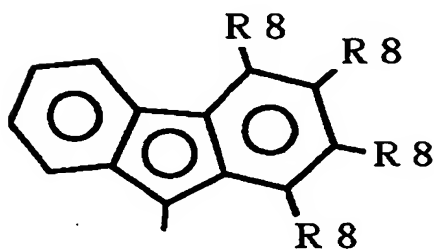
【0039】

【化 13】



【0040】

【化 14】



【0041】

非置換インデニル基としては 1-インデニルが、置換インデニル基としては 4-アルキル-1-インデニル、4-アリール-1-インデニル、4, 5-ジアルキル-1-インデニル、4, 6-ジアルキル-1-インデニル、5, 6-ジアルキル-1-インデニル、4, 5-ジアリール-1-インデニル、5-アリール-1-インデニル、4-アリール-5-アルキル-1-インデニル、2, 6-ジアルキル-4-アリール-1-インデニル、5, 6-ジアリール-1-インデニル、4, 5, 6-トリアリール-1-インデニル等が挙げられる。

非置換シクロペンタジエニル基としてはシクロペンタジエニルが、置換シクロペンタジエニル基としては4-アリール-1-シクロペンタジエニル、4, 5-ジアリール-1-シクロペンタジエニル、5-アルキル-4-アリール-1-シクロペンタジエニル、4-アルキル-5-アリール-1-シクロペンタジエニル、4, 5-ジアルキル-1-シクロペンタジエニル、5-トリアルキルシリル-4-アルキル-1-シクロペンタジエニル、4, 5-ジアルキルシリル-1-シクロペンタジエニル等が挙げられる。

非置換フルオレニル基としては9-フルオレニル基が、置換フルオレニル基としては7-メチル-9-フルオレニル基、ベンゾ-9-フルオレニル基等が挙げられる。

A、B共に非置換もしくは置換シクロペンタフェナンスリル基、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、または非置換もしくは置換インデニル基である場合には両者は同一でも異なってもよい。

【0042】

本発明に用いられる共重合体を製造するにあたっては、A、Bのうち少なくとも一方が非置換もしくは置換シクロペンタフェナンスリル基または非置換もしくは置換ベンゾインデニル基であることが特に好ましい。

【0043】

上記の一般式(1)において、YはA、Bと結合を有し、他に置換基を有する炭素または珪素であって、水素または炭素数1~15の炭化水素基を有するメチレン基、シリレン基またはエチレン基である。置換基は互いに異なっても同一でもよい。また、Yはシクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基等の環状構造を有していてもよい。

好ましくは、Yは、A、Bと結合を有し、水素もしくは炭素数1~15の炭化水素基で置換された置換メチレン基である。炭化水素置換基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、シクロアリール基等が挙げられる。置換基は互いに異なっても同一でもよい。

特に好ましくは、Yは、 $-CH_2-$ 、 $-CMe_2-$ 、 $-CEt_2-$ 、 $-CPh_2-$ 、シクロヘキシリデン、シクロペンチリデン基等である。ここで、Meはメチル

基、Et はエチル基、Ph はフェニル基を表す。

X は、水素、ハロゲン、炭素数 1～15 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 8～12 のアルキルアリール基、炭素数 1～4 の炭化水素置換基を有するシリル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基、または炭素数 1～6 のアルキル置換基を有するジアルキルアミド基である。ハロゲンとしては塩素、臭素等が、アルキル基としてはメチル基、エチル基等が、アリール基としてはフェニル基等が、アルキルアリール基としては、ベンジル基が、シリル基としてはトリメチルシリル基等が、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等が、またジアルキルアミド基としてはジメチルアミド基等が挙げられる。

M はジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。特に好ましくジルコニウムである。

【0044】

かかる遷移金属触媒成分の例としては、特開平 11-130808 号公報に具体的に例示した置換メチレン架橋の遷移金属化合物の他、下記の化合物が挙げられる。

例えば、ジメチルメチレンビス (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレンビス (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムビスジメチルアミド、ジ n-プロピルメチレンビス (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジ i-プロピルメチレンビス (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデンビス (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデンビス (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (5, 6-ベンゾ-1-インデニル) (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (6, 7-ベンゾ-1-インデニル) (3-シクロペンタ [c] フェナンス

リル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (1-インデニル) (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (1-フルオレニル) (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (4-フェニル-1-インデニル) (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (4-ナフチル-1-インデニル) (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) (4, 5-ナフト-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) (α -アセナフト-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレンビス (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレンビス (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムビスジメチルアミド、ジ*n*-プロピルメチレンビス (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジ*i*-プロピルメチレンビス (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデンビス (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデンビス (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (5, 6-ベンゾ-1-インデニル) (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (6, 7-ベンゾ-1-インデニル) (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (1-インデニル) (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (1-フルオレニル) (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (4-フェニル-1-インデニル)

) (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (4-ナフチル-1-インデニル) (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) (4, 5-ナフト-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) (α -アセナフト-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (1-シクロペンタ [1] フェナンスリル) (3-シクロペンタ [c] フェナンスリル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレンビス (4, 5-ベンゾ-1-インデニル) ジルコニウムビス (ジメチルアミド)、ジメチルメチレン (1-インデニル) (4, 5-ベンゾ-1-インデニル) ジルコニウムビス (ジメチルアミド) 等が挙げられる。

【0045】

以上、ジルコニウム錯体を例示したが、チタン、ハフニウム錯体も上記と同様の化合物が好適に用いられる。また、ラセミ体、メソ体の混合物を用いても良い。好ましくはラセミ体または擬似ラセミ体を用いる。これらの場合、D体を用いても、L体を用いても良い。

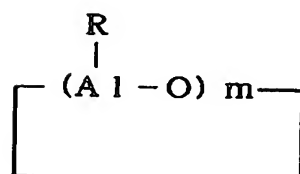
【0046】

本発明の製造方法で用いる助触媒としては、従来遷移金属触媒成分と組み合わせて用いられている助触媒を使用することができるが、そのような助触媒として、アルミノキサン (またはアルモキサンと記す) またはほう素化合物が好適に用いられる。

更に、その際用いられる助触媒が下記的一般式 (4)、(5) で示されるアルミノキサン (またはアルモキサンと記す) が好ましい。

【0047】

【化15】



一般式 (4)

【0048】

式中、Rは炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、または水素、mは2～100の整数である。それぞれのRは互いに同一でも異なっても良い。

【0049】

【化16】



【0050】

式中、R'は炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、または水素、nは2～100の整数である。それぞれのR'は互いに同一でも異なっても良い。

アルミノキサンとしては好ましくは、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、トリイソブチルアルモキサンが用いられるが、特に好ましくはメチルアルモキサンが用いられる。必要に応じ、これら種類の異なるアルモキサンの混合物を用いてもよい。また、これらアルモキサンとアルキルアルミニウム、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムやハロゲンを含むアルキルアルミニウム、例えばジメチルアルミニウムクロライド等を併用してもよい。

アルキルアルミニウムの添加は、スチレン中の重合禁止剤、スチレン、溶媒中の水分等の重合を阻害する物質の除去、重合反応に対する無害化のために効果的である。

しかし、スチレン、溶媒等をあらかじめ蒸留する、乾燥不活性ガスでバブリングする、またはモレキュラーシーブを通す等の公知の方法でこれらの量を重合に影響のないレベルまで低減するか、あるいは用いるアルモキサンの使用量を若干増やすか、または分添すれば、アルキルアルミニウムを重合時に添加することは必ずしも必要ではない。

【0051】

本発明の製造方法では、上記の遷移金属触媒成分と共に助触媒として特開平 11-130808 号公報に助触媒として具体的に例示されているほう素化合物を用いることができる。これらのほう素化合物と上記の有機アルミニウム化合物を同時に用いても差し支えない。

特にほう素化合物を助触媒として用いる場合、重合系内に含まれる水等の重合に悪影響を与える不純物の除去に、トリイソブチルアルミニウム等のアルキルアルミ化合物の添加は有効である。

【0052】

本発明に用いられるオレフィーン-スチレン-ジエン共重合体を製造するにあたっては、上記に例示した各モノマー、金属錯体である遷移金属触媒成分および助触媒を接触させるが、接触の順番、接触方法は任意の公知の方法を用いることができる。

以上の共重合あるいは重合の方法としては溶媒を用いずに液状モノマー中で重合させる方法、あるいはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロ置換ベンゼン、クロロ置換トルエン、塩化メチレン、クロロホルム等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素またはハロゲン化炭化水素の単独または混合溶媒を用いる方法がある。好ましくは混合アルカン系溶媒やシクロヘキサンやベンゼンを用いる。また、必要に応じ、バッチ重合、連続重合、回分式重合、スラリー重合、予備重合あるいは気相重合等の方法を用いることができる。

【0053】

重合温度は、 -78°C から 200°C が適当である。 -78°C より低い重合温度は工業的に不利であり、 200°C を超えると金属錯体の分解が起こるので適当ではない。さらに工業的に好ましくは、 0°C ~ 160°C 、特に好ましくは 30°C ~ 160°C である。

重合時の圧力は、 0.1 気圧 ~ 100 気圧が適当であり、好ましくは 1 ~ 30 気圧、特に工業的に特に好ましくは、 1 ~ 10 気圧である。

助触媒として有機アルミニウム化合物を用いる場合には、錯体の金属に対し、アルミニウム原子/錯体金属原子比で 0.1 ~ 100000 、好ましくは 10 ~

10000の比で用いられる。0.1より小さいと有効に金属錯体を活性化出来ず、100000を超えると経済的に不利となる。

助触媒としてほう素化合物を用いる場合には、ほう素原子／錯体金属原子比で0.01～100の比で用いられるが、好ましくは0.1～10、特に好ましくは1で用いられる。

0.01より小さいと有効に金属錯体を活性化出来ず、100を超えると経済的に不利となる。

金属錯体と助触媒は、重合槽外で混合、調製しても、重合時に槽内で混合してもよい。

【0054】

B) クロス化工程

本発明のクロス化工程としては、クロス共重合化工程で重合されるビニル化合物モノマー種により、アニオン重合、ラジカル重合、カチオン重合、または配位重合が採用できる。

これらの各重合法において、クロス化工程で重合されるビニル化合物モノマー種の転換率は、好ましくは30%以上、特に好ましくは50%以上、最も好ましくは70%以上である。

本発明のクロス化工程は、上記の配位重合工程で得られた重合液を用い、配位重合工程に引き続いて実施されるのが好ましい。しかし、上記の配位重合工程で得られた共重合体を重合液から回収し、新たな溶媒に溶解し、クロス化工程で用いられるモノマーを加えて、アニオン、ラジカル、またはカチオン重合開始剤または配位重合触媒の存在化でクロス共重合化工程を実施しても良い。さらに、上記配位重合工程で得られた共重合体を重合液から回収し、クロス化工程で用いられるモノマー及び／または溶媒に溶解し、懸濁重合でクロス共重合化する事も可能である。

【0055】

本発明のクロス化工程として、配位重合が用いられる場合には上記の配位重合工程で用いられる方法と同様の方法が用いられる。この場合、配位重合可能なビニル化合物モノマーであれば、いずれも使用することが可能であるが、好ましく

用いられるビニル化合物は、芳香族ビニル化合物、特にスチレンおよび各種の置換スチレン、例えば *p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*m*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*o*-クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン等や上記の配位重合工程で用いられるものと同様のモノマーである。

この場合、得られるクロス鎖は、~~アタクティック、シンジオタクティックある~~いはアイソタクティックの何れの立体規則性を有してもよい。特に用いられるモノマーがスチレン類の場合、アイソタクティックまたはシンジオタクティックの立体規則性を有することができる。特にシンジオタクティックの立体規則性を有するスチレン類の場合、耐熱性に優れたクロス共重合体を得ることができる。

本発明のクロス共重合化工程として、ラジカル重合が用いられる場合には、公知のラジカル重合開始剤や重合方法を用いることができる。特に好ましくは、懸濁重合、バルク重合、静置重合等公知の重合方法、重合条件を用いることができる。

この場合、ラジカル重合可能なビニル化合物モノマーであれば、いずれも使用することが可能であるが、好ましく用いられるビニル化合物モノマーは、スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレン、*p*-クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等の芳香族ビニル化合物、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン化合物、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルアクリレート等のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、アセトニトリル、無水マレイン酸等の極性モノマー類及びこれらの混合物である。

【0056】

本発明のクロス化工程として特に好適なのは、アニオン重合開始剤とアニオン重合可能なモノマーを用いたアニオン重合工程である。アニオン重合は、そのビニル化合物モノマー種の転換率が著しく高いこと、低モノマー濃度でも比較的高い分子量の重合体を得ることが可能なこと及び低モノマー濃度条件下であっても十分速い重合速度が得られることから、本発明に非常に好ましい。さらに、アニ

オン重合は、ビニル化合物モノマー転換率が高いため、アニオン重合可能なモノマーは消費されてしまい、重合液中に実質的に残留しなくすることが可能であり、重合液の後処理やポリマー回収行程を容易にする事ができるメリットがある。

アニオン重合行程においては、アニオン重合可能なビニル化合物モノマーであれば、いずれも使用することが可能であるが、スチレン、*p*-メチルスチレン、~~*p*-ターシャリブチルスチレン、*p*-クロロスチレン、 α -メチルスチレン、~~ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等の芳香族ビニル化合物、ブタジエン、イソプレン等のジエン化合物、メチルアクリレート等のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル等及びこれらの混合物が好適に用いられる。

本発明のアニオン重合行程においては、特に配位重合工程で残留していたモノマー（例えばスチレン）に、新たに同種のビニル化合物モノマーを一括して、あるいは連続的またはステップワイズに分添しても良い。特にステップワイズに分添する場合、クロス化ポリマー鎖を有する構造の割合が著しく高くなり、これを含む組成物の力学的性質をさらに向上させることが可能となる。

本発明のアニオン重合行程で重合されるモノマーが、配位重合工程で用いられるモノマーと異なる場合、例えばスチレンと異なるモノマーの場合、重合液から共重合体を分離し、この重合体を溶媒に溶解し、あらたにアニオン重合で重合されるモノマーを加えて重合するのが好ましい。また、配位重合工程で得られた重合液に新たなモノマーを一括して、あるいはステップワイズに加えてアニオン重合を行っても良い。この場合、クロス化ポリマー鎖は、配位重合工程で残留していたモノマーと新たに加えられたモノマーとのランダムまたはブロックまたはテーパーブロック共重合構造を有する。

本発明のアニオン重合工程で重合されるクロス化ポリマー鎖及びホモポリマー（クロス化されていないポリマー鎖の意味）は、少量残存するジエンモノマーによりクロス構造を有していても良い。

【 0 0 5 7 】

好ましくは本発明のアニオン重合工程は、上記の配位重合工程に引き続いて実施される。この際、配位重合工程で得られた共重合体を、クラムフォーミング法

、スチームストリッピング法、脱揮槽、脱揮押し出し機等を用いた直接脱溶媒法等、任意のポリマー回収法を用いて、重合液から分離、精製しても良い。しかし、配位重合後の重合液から、残留オレフィンを放圧後、あるいは放圧せずに、次のアニオン重合工程に用いるのが、経済的に好ましい。

アニオン重合工程で重合されるモノマーがスチレンの場合、必要に応じてスチレンモノマーを追加してもよいが、配位重合工程で重合されずに残った残留モノマーをそのまま用いても良い。また、必要に応じて上記のアニオン重合可能なビニル化合物モノマーを添加しても良い。

【 0 0 5 8 】

配位重合工程で得られたオレフィンスチレン-ジエン共重合体は、上記の配位重合工程で例示した溶媒中に溶解し、あるいは分散された配位重合工程で得られた重合液をそのまま用いてもよい。溶媒はアニオン重合工程で、アニオン重合の際に連鎖移動等の不都合を生じない、混合アルカン系溶媒やシクロヘキサンやベンゼン等の溶媒が特に好ましいが、重合温度が 1 2 0℃以下であれば、トルエン、エチルベンゼン等の他の溶媒も用いることが可能である。

重合形態は、バッチ重合、連続重合、回分式重合、スラリー重合、予備重合等の任意の公知の方法を用いることができる。

重合温度は、- 7 8℃から 1 5 0℃が適当である。- 7 8℃より低い重合温度は工業的に不利であり、1 5 0℃を超えると連鎖移動等が起こるので適当ではない。さらに工業的に好ましくは、0℃~1 5 0℃、特に好ましくは 3 0℃~1 5 0℃である。

重合時の圧力は、0. 1 気圧~1 0 0 気圧が適当であり、好ましくは 1 ~ 3 0 気圧、特に工業的に特に好ましくは、1 ~ 1 0 気圧である。

【 0 0 5 9 】

本発明のアニオン重合工程には、公知のアニオン重合開始剤が用いられるが、好ましくは、s e c -ブチルリチウム、n (ノルマル) -ブチルリチウムが用いられる。また、ジリチウム化合物、トリリチウム化合物を用いても良い。さらにアニオン重合末端カップリング剤を用いてもよい。

開始剤量は、配位重合工程で、重合触媒の助触媒として、メチルアルモキサン

を用いる場合には、その中に含まれる酸素原子の当量以上の、特に好ましくは2当量以上の量を用いるのが好ましい。配位重合工程で、重合触媒の助触媒として、硼素化合物を用いた場合、その量はメチルアルモキサン中の酸素原子当量に比して、十分少ないため、開始剤量を低減することが可能である。

アニオン重合工程では、開始剤量を適宜調節することで、クロス化ポリマー鎖の長さ、クロス化されなかったホモポリマーの分子量を任意に変更することが可能である。

クロス化ポリマー鎖部分の長さ（分子量）は、クロス化されなかったホモポリマーの分子量から推定できるが、その長さは、重量平均分子量として、好ましくは500以上、特に好ましくは、5000以上、最も好ましくは1万以上15万以下である。また、その分子量分布（ M_w/M_n ）は好ましくは6以下、特に好ましくは4以下、最も好ましくは3以下である。

オレフィーン-スチレン-ジエン共重合体のうち、クロス共重合化された共重合体の割合（クロス共重合化率）は、もとのオレフィーン-スチレン-ジエン共重合体の内の1重量%以上、好ましくは10重量%以上、特に好ましくは30重量%以上100重量%以下である。

【0060】

以下、本発明のクロス共重合化オレフィーン-スチレン-ジエン共重合体の物性とその用途について記述する。

本発明のクロス共重合化オレフィーン-スチレン-ジエン共重合体は、それ自体、高い力学物性（破断強度、引張り弾性率）、高温特性、組成により高い透明性を有する。さらに、主鎖の成分や組成、クロス化率、クロス密度、クロス鎖の成分や組成、クロス鎖の分子量、クロスされなかった重合体（ホモポリマー）の割合等を任意に変更でき、力学物性、高温特性、硬度、光学特性等を広い範囲で調製できる特徴がある。

さらに、本発明のクロス共重合化オレフィーン-スチレン-ジエン共重合体は単独で用いてもよいが、他のポリマーとの組成物として用いても良い。

本発明のクロス化工程において、一般的に重合条件、モノマー仕込み組成によっては、生成するクロス化ポリマー鎖と同種のポリマーが生成し、得られる重合

体は、配位重合で得られた共重合体、クロス共重合体およびクロス化ポリマー鎖と同種のポリマーとの任意の組成の組成物となる。この場合、含まれるクロス化ポリマー鎖と同種のポリマーの量は、全体の 90 重量%以下、好ましくは 50 重量%以下、特に好ましくは 30 重量%以下である。重合条件の変更によりこのクロス化ポリマー鎖と同種のポリマー量は変更できる。このようなクロス化ポリマー鎖と同種のポリマーは、溶媒分別等で除去できるが、分別せずにそのまま用いることができる。クロス共重合体が相溶化剤として働くので、本組成物は良く相溶化され、良好な物性を示す。

さらに、本発明の、ポリマー主鎖と他のポリマー鎖がクロス化（交差結合）するような構造（スター構造ともいえる）を有するクロス共重合体は、このような組成物として用いられた場合、一般的にグラフト化された共重合体に比べ、優れたポリマーミクロ構造界面の強度が得られ、高い力学的物性を与えられられる。

本発明のうち、特にポリスチレンをクロス共重合したクロス共重合化オレフィンスチレンージエン共重合体においては、全ポリマー重量に対してのスチレン含量（オレフィンスチレンージエン共重合体中のスチレン含量とクロス化ポリマー鎖のスチレン含量の合計）は、1 重量%以上 99 重量%以下、好ましくは 10 重量%以上 99 重量%以下である。

【0061】

例として、エチレンーすチレンージエン共重合体にアニオン重合でポリスチレンをクロス共重合したクロス共重合体には、エチレンーすチレンージエン共重合体、ポリスチレンクロス共重合化エチレンーすチレンージエン共重合体、及びポリスチレンが含まれる。ポリスチレンクロス共重合化エチレンーすチレンージエン共重合体は、エチレンーすチレンージエン共重合体とポリスチレンの相溶化剤として働くため、この組成物の相溶性は良好で、高い力学的性質（初期弾性率、硬度、破断強度）、透明性、耐熱性を有することができる。この組成物は、配位重合で得られた共重合体、クロス共重合体及びポリスチレンの組成を調節することで、高い透明性を併せ持つことができ、また組成によりエラストマーからプラスチックまでの幅広い性質を示す。

1 mmの厚さのシートのヘイズが、50%以下、好ましくは40%以下、特に好ましくは30%以下の透明性を有する本組成物は、その良好な力学物性（破断強度、伸び、引張弾性率、永久伸び）から、特に透明性フィルムとして有用である。このようなフィルムは、その組成により、柔軟で伸び回復性が良好で、強度に優れたストレッチ包装用フィルムに用いることができる。組成を最適化することで、軟質塩ビに近い物性、特に引張弾性率、切断性を有することができるので、従来広く用いられている軟質塩ビ製ストレッチフィルム用の自動包装機械に適合させることが容易である。

さらに本フィルムのうち、粘弾性スペクトルにおいて、80℃以上に、好ましくは90℃以上に、特に好ましくは100℃以上に $\tan \delta$ のピークを有し、または100℃以上の温度において、 E' が 10^7 以上の値を有するものは、その高い耐熱性のため、電子レンジに使用可能な主に食品包装用のフィルムとして有用である。

本フィルムはまた、シュリンク性を有するので、シュリンク包装フィルムとしても有用である。さらに、本フィルムのうち、引張弾性率が好ましくは50 MPaより高い、特に好ましくは100 MPaより高いものは、パッケージ用フィルム、シートとして用いることもできる。この様な例としては、ブリスター、PTP (press through package) 包装用シートやヒートシールフィルム、等がある。

本フィルム、シートは通常3 mm以下、10ミクロン以上の厚さを有する。特にフィルムは、1 mm以下、10ミクロン以上、好ましくは200ミクロン以下10ミクロン以上の厚さを有する。本フィルム、シートは、任意の、当業者に公知の成形法、製造法により作ることが可能である。さらに、本フィルムは、必要に応じて、他のポリマー、エラストマー、ゴム等をブレンドすることや、他のフィルム、例えばエチレン-酢ビ樹脂やポリオレフィン系樹脂等と多層化することができる。同様に、必要に応じて、安定剤、老化防止剤、耐光性向上剤、紫外線吸収剤、可塑剤、軟化剤、滑剤、加工助剤、着色剤、帯電防止剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、結晶核剤等を添加することができる。これらは単独または複数を組み合わせて使用することができる。

本フィルムは、本質的に塩素を含有しないので安全性が高く、廃棄物処理の際、焼却または埋め立て処理を行っても環境に対する負荷が少ないという利点を有する。

【0062】

さらに本発明のクロス共重合体の物性を改善するため、任意のスチレン含量のオレフィン-スチレン共重合体を任意の量添加して組成物とする事もできる。この場合、オレフィンは同一でも異なっても良い。特にスチレン含量1~25モル%のスチレン-エチレン共重合体との組成物は、力学的強度、耐熱性、耐寒性のバランスが制御され、用途に適した初期弾性率、硬度、耐熱性、透明性のエラストマーとして用いることができ、例えばストレッチ包装フィルム、シュリンク包装フィルム、シート、チューブ、パッケージとして有用である。

以上のように、本発明のクロス共重合体またはそれを含む組成物は、高い力学的性質を有する。すなわち、高い柔軟性と特に従来のスチレン-エチレンランダムまたは擬似ランダム共重合体自身が持ち得なかった高い初期弾性率、高温特性（耐熱性）、硬度を併せ持つため、軟質あるいは硬質塩化ビニル樹脂の代替としても非常に有用である。

【0063】

さらに、本発明のクロス共重合体の物性を改善するため、任意の量のポリスチレンを任意の量添加して組成物としても良い。ポリスチレンとの組成物は、さらに高い初期弾性率、硬度、耐熱性を有し、エラストマー、耐衝撃性樹脂として有用である。例えば、ポリスチレンクロス共重合化スチレン-エチレン-ジエン共重合体は、ポリスチレンとの組成物にする事で、耐衝撃性または透明性を有する新規スチレン系樹脂とする事ができる。または各種スチレン系樹脂（GP-PS、HI-PS、ABS、St（スチレン）-MMA（-Bd）樹脂等）との組成物にする事で、物性のバランスのとれた新規スチレン系樹脂とする事ができる。

成型法としては、真空成形、射出成形、ブロー成形、押出し成形等公知の成型法を用いることができる。

【0064】

本発明のクロス共重合体または上記の組成物（配位重合で得られた共重合体、

クロス共重合体およびクロス化ポリマー鎖と同種のポリマーとの組成物)は、他の樹脂との組成物として用いることができる。

例えば、低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、アイソタクティックポリプロピレン (i-PP)、シンジオタクティックポリプロピレン (s-PP)、アタクティックポリプロピレン (a-PP)、アイソタクティックポリスチレン (i-PS)、シンジオタクティックポリスチレン (s-PS)、アタクティックポリスチレン (a-PS)、HIPS、ABS樹脂、AS樹脂、エチレン-プロピレン共重合体 (EPM)、EPDM、SBS、SEBS、SIS、SEPS、SBR、水添SBR、ポリブタジエン、ポリイソプレン、天然ゴム、ナイロン、ポリアミド、PET、PMMA等との組成物として用いることができる。これらの樹脂は、任意の割合で、クロス共重合体と組成物にすることが可能である。好ましくは、クロス共重合体に対し、1/100~100/1の重量比で組成物にできる。

また、熱可塑性プラスチックとの組成物は、高い耐衝撃性を有することができる。

【0065】

本発明のクロス共重合体または上記の組成物は、スチレン系樹脂、例えばアイソタクティックポリスチレン (i-PS)、シンジオタクティックポリスチレン (s-PS)、アタクティックポリスチレン (a-PS)、HIPS、ABS樹脂、AS樹脂、とオレフィン系樹脂、例えば低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、アイソタクティックポリプロピレン (i-PP)、シンジオタクティックポリプロピレン (s-PP)、アタクティックポリプロピレン (a-PP) との相溶化剤として好適に用いることができる。本クロス共重合体は、相溶化剤として用いる場合、好ましくは全体の重量の0.1~50重量%用いることができる。

【0066】

本発明のクロス共重合体、好ましくはポリスチレンクロス共重合化スチレン-エチレン-ジビニルベンゼン共重合体や、クロス化ポリマー鎖としてラジカル架橋可能なモノマー (例えばブタジエン、イソプレン等) の重合体、またはこれら

のモノマーとスチレンの共重合体をクロス化ポリマー鎖として有するスチレンーエチレンージビニルベンゼン共重合体は、公知の方法で架橋することが可能である。これらは、高温での力学特性、例えば破断強度、引張弾性率や圧縮永久歪み特性がさらに改善されたエラストマーとなり得る。

さらに、本発明のクロス共重合化オレフィンースチレンージエン共重合体は、他の樹脂例えば結晶性オレフィン樹脂とブレンドし、有機過酸化物やフェノール樹脂架橋剤の存在下でいわれる動的加硫（動的に熱処理する）することが可能である。

【0067】

ここで用いられる結晶性オレフィン樹脂としては、炭素原子数2～20の α -オレフィンの単独重合体、又はその共重合体が挙げられる。

これらの結晶性オレフィン樹脂の具体例としては、①低圧法、高圧法等のエチレン単独重合体、②エチレンと、30モル%以下の他の α -オレフィン、酢酸ビニルおよびエチルアクリレート等のビニルモノマーの少なくとも1種以上との共重合体、③プロピレン単独重合体、④プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体、⑤プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体、⑥1-ブテン単独重合体、⑦1-ブテンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体、⑧4-メチルペンテンー1単独重合体、⑨4-メチルペンテンー1と20モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体が挙げられる。

上記の結晶性オレフィン樹脂の中でも、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体またはプロピレン含量が50モル%以上のプロピレンー α -オレフィン共重合体が特に好ましい。

上記のような結晶性オレフィン樹脂は、単独で或いは組み合わせて用いることができる。

【0068】

以上において架橋剤の使用量は通常はクロス共重合化オレフィンースチレンージエン共重合体100重量部に対し0.04～15重量部の割合で用いる。

また、スチレン含量や組成が異なる本発明のクロス共重合体同士のブレンド物

も利用可能である。これらは動的加硫反応の前に加えて主成分と共に反応させても良いし反応が終わった後に加えて単なるブレンド材として用いても良い。

【0069】

また、本発明のクロス共重合体またはその組成物は、フォーム材として好適に使用できる。フォームの製造方法は公知の製造方法を用いることができる。一般的には、本発明のクロス共重合体またはその組成物と膨張剤(blowing agent)、必要に応じて架橋剤、その他の添加剤を加熱溶融し、押出しながら加熱圧縮し、その後圧力を減じて発泡、フォーム化する。膨張剤、必要に応じてラジカル架橋剤の添加は、ポリマーの加熱前のドライブレンドでも加熱溶融後でもよい。これらの加熱ブレンドには、公知の方法、例えば押出機、混合機、またはブレンダー等で行うことができる。架橋は、上記架橋剤の添加による方法以外に、放射線(電子線、ガンマ線等)による方法もある。上記のように、本発明のクロス共重合体及びその組成物は、その物性を広い範囲で調節可能なため、本共重合体またはその組成物からなるフォーム材は、その物性を用途に合わせて幅広く調製することが可能である。例えば、ポリスチレン等の比較的固いフォーム材からポリウレタン製の柔軟なフォーム材類似のフォーム材料を提供することが可能である。本フォーム材は、クロス共重合体またはその組成物に上記の各種樹脂、エラストマー等をブレンドしたものから作ることもできる。その例として、LLDPEやポリスチレン系樹脂とのブレンド物からなるフォーム材が挙げられる。

【0070】

本発明のクロス共重合体またはその組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内で必要に応じて、軟化剤、熱安定剤、帯電防止剤、耐候剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤、防曇剤等の添加物を配合することが出来る。

充填剤としては、公知のものを用いることができるが、具体的には炭酸カルシウム、タルク、クレー、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。充填剤の添加量はクロス共重合体またはその組成物に対して重量比で1/100から100/1の範囲が好ましい。特に充填剤(フィラー)の添加は、難燃性の付与、表面硬度、弾性率の向上、静電性の付与に有効であり、建材、床材、壁材として有用である。

また、製品の硬さや流動性、低温特性調節の為に、必要に応じて配合することが出来る軟化剤や可塑剤としては、具体的にはパラフィン系、ナフテン系、アロマ系プロセスオイル、流動パラフィン等の鉱物油系軟化剤、ヒマシ油、アマニ油、オレフィン系ワックス、鉱物系ワックス、各種エステル類等種々のものが使われる。これらの軟化剤、可塑剤は、押出機、混練機での加工の際に添加しても、オレフィンスチレンージエン共重合体の製造時に予め該共重合体の中に含ませておいても良い。軟化剤の添加量は、クロス共重合体100重量部に対し通常0～150重量部が好ましい。

【0071】

【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0072】

各実施例、比較例で得られた共重合体の分析は以下の手段によって実施した。

^{13}C -NMRスペクトルは、日本電子社製 α -500を使用し、重クロロホルム溶媒または重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン溶媒を用い、TMSを基準として測定した。ここでいうTMSを基準とした測定は以下のような測定である。先ずTMSを基準として重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線 ^{13}C -NMRピークの中心ピークのシフト値を決めた。次いで共重合体を重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解して ^{13}C -NMRを測定し、各ピークシフト値を、重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線中心ピークを基準として算出した。重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線中心ピークのシフト値は73.89 ppmであった。測定は、これら溶媒に対し、ポリマーを3重量/体積%溶解して行った。

ピーク面積の定量を行う ^{13}C -NMRスペクトル測定は、NOEを消去させたプロトンゲートデカップリング法により、パルス幅は45°パルスを用い、繰り返し時間5秒を標準として行った。

ちなみに、同一条件で、但し繰り返し時間を1.5秒に変更して測定してみたが、共重合体のピーク面積定量値は、繰り返し時間5秒の場合と測定誤差範囲内

で一致した。

共重合体中のスチレン含量の決定は、 $^1\text{H-NMR}$ で行い、機器は日本電子社製 $\alpha-500$ 及び BRUCKER 社製 AC-250 を用いた。重クロロホルム溶媒または、重 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを用い TMS を基準として、フェニル基プロトン由来のピーク (6.5~7.5 ppm) とアルキル基由来のプロトンピーク (0.8~3 ppm) の強度比較で行った。

共重合体中のジエン (ジビニルベンゼン) 含量は、 $^1\text{H-NMR}$ によって行った。

実施例中の分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を用いて標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を求めた。

室温で THF に可溶な共重合体は、THF を溶媒とし、東ソー社製 HLC-8020 を用い測定した。

室温で THF に不溶な共重合体は、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として、Waters 社製 150CV 装置を用い、 135°C で測定した。

DSC 測定は、セイコー電子社製 DSC200 を用い、 N_2 気流下昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。

なお、物性評価用の試料は加熱プレス法 (温度 180°C 、時間 3 分間、圧力 $50\text{ kg}/\text{cm}^2$) により成形した厚さ 1.0 mm のシートを用いた。

【0073】

<引張試験>

JIS K-6251 に準拠し、フィルムを 1 号型テストピース形状にカットし、島津製作所 AGS-100D 型引張試験機を用い、引張速度 $500\text{ mm}/\text{min}$ にて測定した。

<永久伸び>

引張試験法における歪み回復値を以下の方法により測定した。

JIS 2 号小型 (1/2) テストピースを用い、引張試験機にて 100% 歪みまで引張り、10 分間保持し、その後応力を素早く (跳ね返ることなく) 解放し、10 分後の歪み回復率を % で表示した。

【0074】

＜動的粘弾性の測定＞

損失正接 $\tan \delta$ は、動的粘弾性測定装置（レオメトリックス社 RSA-II）を使用し、周波数 1 Hz、温度領域 $-120^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ の範囲（測定温度領域はサンプル特性により若干変更した）で測定した。熱プレスにより作成した厚み 0.1 mm のシートから測定用サンプル（3 mm × 40 mm）を得た。

＜硬度＞

硬度は JIS K-7215 プラスチックのデュロメーター硬さ試験法に準じてタイプ A および D のデュロメーター硬度を求めた。

＜全光線透過率、ヘイズ＞

透明度は加熱プレス法（温度 200°C 、時間 4 分、圧力 $50 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ ）により 1 mm 厚にシートを成形し JIS K-7105 プラスチックの光学的特性試験方法に準じて日本電色工業社製濁度計 NDH2000 を用いて全光線透過率およびヘイズを測定した。

＜ビカット軟化点＞

ビカット軟化点は、JIS K-7206 に準じて測定した。

＜MFR＞

MFR は JIS K-7210 に準じて測定した。測定温度 200°C 、試験荷重 5 kgf の条件で測定した。

【0075】

実施例 1

＜ポリスチレンクロス共重合化スチレン-エチレン-ジエン共重合体の合成＞

触媒として *rac*-ジメチルメチレンビス（4,5-ベンゾ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライドを用い、以下のように実施した。

容量 10 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。

脱水したシクロヘキサン 4600 ml、脱水したスチレン 200 ml 及びジビニルベンゼン 0.5 ml を仕込み、内温 50°C に加熱攪拌した。窒素を約 100 L バブリングして系内をパージした。トリイソブチルアルミニウム 4.2 mmol、メチルアルモキサン（東ソーアクゾ社製、PMAO-3A）を Al 基準で 4

2 mmol 加え、内温を 70℃ に加熱し、ただちにエチレンを導入し、圧力 0.6 MPa ($5 \text{ Kg/cm}^2 \text{G}$) で安定した後に、オートクレーブ上に設置した触媒タンクから、*rac*-ジメチルメチレンビス (4, 5-ベンゾ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライドを 8.4 μmol 、トリイソブチルアルミニウム 0.84 mmol を溶かしたトルエン溶液約 50 ml をオートクレーブに加えた。~~内温を 70℃、圧力を 0.6 MPa に維持しながら 3 時間重合 (配位重合工程) を実施した。~~

3 時間経過後、エチレンの消費量が標準状態で約 170 L に達した段階で、直ちにエチレンを放圧し、内温を 50℃ にした。オートクレーブ下部のバルブより、重合液の一部 (数百 ml 程度) を取り出し、メタノール析出法により 45 g のスチレン-エチレン-ジエン共重合体 (ポリマー 1-A) を回収した。

その後、オートクレーブ上部のポートより、ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (関東化学社製) をブチルリチウムにして 16.8 mmol 投入した。直ちに重合温度を 70℃ に昇温し、30 分間維持した。

重合終了後、得られたポリマー液を、少量のブタノールをあらかじめ入れたベセル中に排出し、その後、激しく攪拌した大量のメタノール液中に少量ずつ投入して、ポリマーを回収した。このポリマーを、室温で 1 昼夜風乾した後に 80℃、真空中、重量変化が認められなくなるまで乾燥した。342 g のポリマー (ポリマー 1-B) を得た。

【0076】

実施例 2

表 1 に示す条件下、実施例 1 と同様の装置、手順で重合を実施した。エチレンの消費量が、標準状態で約 80 L (重合時間 30 分) に達した段階でエチレンをパージした。重合液の一部 (約 800 ml 程度) を取り出し、メタノール析出法により 25 g のスチレン-エチレン-ジエン共重合体 (ポリマー 2-A) を回収した。

その後、実施例 1 と同様にアニオン重合を実施した。その結果 260 g のポリマー (ポリマー 2-B) を得た。

【0077】

実施例 3～5

表 1 に示す条件下、実施例 1 と同様の装置、手順で重合を実施した。

【0078】

実施例 6

容量 150 L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付の重合缶を用いて重合を行った。~~脱水したシクロヘキサン 6.9 L、脱水したスチレン 3 L、ジビニルベンゼン 7.5 ml を仕込み、~~内温 50℃ に加熱攪拌した。トリイソブチルアルミニウム 84 mmol、メチルアルモキサン（東ソーアクゾ社製、PMAO-3）を Al 基準で 84 mmol 加えた。ただちにエチレンを導入し、圧力 1.0 MPa（9 Kg/cm² G）で安定した後に、重合缶上に設置した触媒タンクから、触媒 rac ジメチルメチレンビス（4，5-ベンゾ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライドを 84 μmol、トリイソブチルアルミニウム 2 mmol を溶かしたトルエン溶液約 100 ml を重合缶に加えた。直ちに発熱が開始したので、ジャケットに冷却水を導入した。内温は最高 55℃ まで上昇したが、以降約 50℃ を維持し、圧力を 1.0 MPa に維持しながら 50 分間重合を実施した。エチレンを放圧後、重合缶気相部を窒素で数回パージした。重合缶内温を約 70℃ に達するまで加熱し、スチレンを 3 L 添加した。重合缶上に設置したタンクから n-ブチルリチウムヘキサン溶液をブチルリチウムにして 210 mmol 添加し、アニオン重合を開始して、70℃、30 分間攪拌した後に、以下のようにクラムフォーミング法で処理し、ポリマーを回収した。

重合液を激しく攪拌した分散剤（プルロニック：商品名）を含む 300 L の 97℃ の加熱水中に 1 時間かけて投入した。その後 97℃ で 1 時間攪拌した後に、クラムを含む熱水を冷水中に投入し、クラムを回収した。クラムを 50℃ で風乾し、その後 60℃ で真空脱気することで、数 mm 程度の大きさのクラム形状が良好なポリマー、9.0 kg を得た。（ポリマー 6）

【0079】

実施例 7

シクロヘキサン 66 L、スチレン 6 L、ジビニルベンゼン 10 ml を仕込み、実施例 6 と同様に重合を実施した。重合温度は、開始時 50℃ から重合終了時（

開始後40分後)には72℃に上昇した。エチレンをバージ後、重合液の一部を取り出し、メタ析によりポリマー60g(ポリマー7-A)を回収した。

重合缶にスチレン3Lを加え、さらにブチルリチウム210mmolを加え、実施例6と同様にアニオン重合、ポリマー回収工程を実施した。その結果、約10kgのポリマー(7-B)を得た。

【0080】

実施例8 イソプレン共重合

ジビニルベンゼンを1mlに変更した以外は実施例1と同様に重合を実施し、エチレンの消費量が標準状態で約150Lに達した段階(重合時間30分)で、直ちにエチレンを放圧し、イソプレンを100ml添加した。その後、実施例1と同様にアニオン重合を実施し、ポリマーを回収した結果、447gのポリマー(ポリマー5)を得た。

表1に各実施例の重合条件をまとめた。

表2に、各実施例、比較例で得られたポリマーの分析結果を示す。

【0081】

【表 1】

重合条件		配位重合工程										アニオン重合工程			
実施例	触媒 μmol	MAO mmol	St ml	DVB ml	溶媒 ml	E t 圧 MPa	重合温度 ℃	E t 消費量 L	重合時間	添加モノ/ モノ	BuLi量 mmol	重合温度 ℃	重合時間 h		
実施例 1	8.4	P; 4.2	200	0.5	C; 4600	0.6	70	約170	3 h	-	16.8	70	0.5		
実施例 2	8.4	P; 4.2	200	0.5	C; 4600	0.6	70	約 80	30 min.	-	16.8	70	0.5		
実施例 3	8.4	P; 4.2	200	1.0	C; 4600	0.6	70	約 80	50 min.	-	16.8	70	0.5		
実施例 4	8.4	P; 8.4	800	1.0	T; 4000	1.1	50	約200	1.5 h	-	18.9	50	1.0		
実施例 5	8.4	P; 8.4	800	1.0	T; 4000	1.1	50	約100	1.0 h	-	18.9	50	1.0		
実施例 6	84	P; 84	3 L	7.5	C; 69 L	1.0	50 - 55	未測定	50 min.	St; 3 L	210	70	0.5		
実施例 7	84	P; 84	6 L	10	C; 66 L	1.0	50 - 72	未測定	40 min.	St; 3 L	210	70	0.5		
実施例 8	8.4	P; 4.2	200	1.0	C; 4600	0.6	70	約150	30 min.	IP; 100ml	16.8	70	0.5		

【0082】

【表2】

重合結果

実施例	ポリマー	収量 1)	スチレン含量 (mol%)	Mw /10 ⁴	Mw/Mn	ガラス 転移温度 ℃	融点 ℃
実施例 1	1-A	45g	8.3	未測定	未測定	-24	89.6
	1-B	342g	19.7	未測定	未測定	-23 ※	88.7
実施例 2	2-A	25g	9.7	9.8	2.4	-25	82.0
	2-B	260g	41.4	未測定	未測定	-26 ※	81.1
実施例 3	3-A	30g	9.6	9.5	2.3	-22	81.1
	3-B	240g	37.9	16.5 3.4	4.0 1.05	-24、95	82.8
実施例 4	4-A	45g	12.2	19.2	1.9	-20	71.7
	4-B	683g	43.3	22.8	2.5	-20、96	73.5
実施例 5	5-A	17g	11.0	16.8	1.7	-20	72.6
	5-B	474g	42.3	28.8 11.5	2.7 1.1	-21、102	71.8
実施例 6	6	9.0kg	22.2	未測定	未測定	-21 ※	91.3
	7-A	60g	12.8	15.9	2.1	-22	72.7
実施例 7	7-B	10.0kg	37.2	25.0 12.5	2.8 1.05	-22、97	72.6
実施例 8	8	447g	14.0 2)	未測定	未測定	-24 ※	103.2

※ スチレンホモポリマーに対応するガラス転移点は、融点ピークと重なり、明確ではない。

1) 収量の欄に記載してある1、2、3、4、5-Aの数値は重合液からその一部を抜き出して回収した量を示す。

2) 他にイソブレンユニットが9.14mol%含まれる。

【0083】

本発明に好適に用いられるスチレン-エチレン-ジエン共重合体は、スチレンユニットとエチレンユニットから誘導される構造として具体的には代表的な以下の一般式で表される構造を任意の割合で含むことができる共重合体である。以下の構造以外に、少量のジエンユニットから誘導される構造を有する。

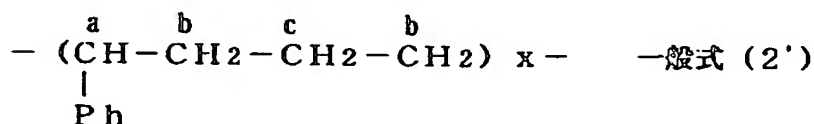
^{13}C -NMRスペクトルのメチン、メチレン炭素領域には、以下に帰属できるピークを示す。a~oは、下記の化17~化26の化学構造式中に表示した炭素を示す記号である。

重テトラクロロエタンの3重線の中心ピーク(73.89 ppm)を基準として、以下に帰属されるピークを示す。

(1) スチレンとエチレンの交互構造

【0084】

【化17】



【0085】

(式中、Phはフェニル基、xは繰り返し単位数を示し2以上の整数を表す。

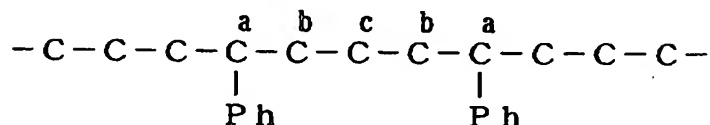
)

【0086】

すなわち、以下の式で表記できる、Ph基に接続したメチン炭素及びそれに挟まれた3個のメチレン炭素からなる構造を示す。

【0087】

【化18】



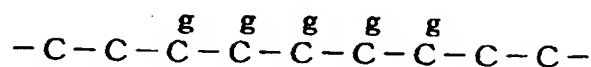
【0088】

化18以降の一般式においては簡略化のため、水素原子は省略した。

(2) エチレンの連鎖構造

【0089】

【化19】

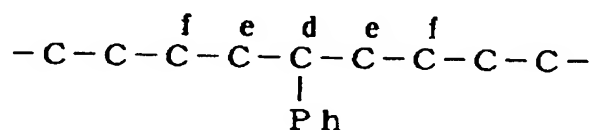


【0090】

(3) エチレン連鎖とスチレン1ユニットからなる構造

【0091】

【化20】

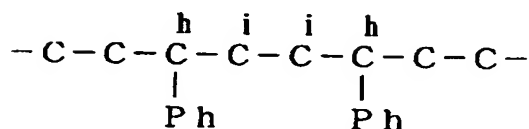


【0092】

(4) スチレンユニットのインバージョン (テイル-テイル構造) からなる構造

【0093】

【化21】

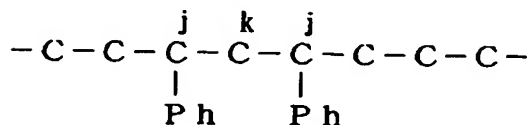


【0094】

(5) エチレンユニット或いはエチレン連鎖とスチレンユニット2個のヘッド-テイル連鎖からなる構造、

【0095】

【化22】



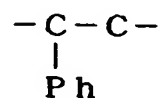
【0096】

またはスチレンユニットとスチレン-エチレン交互構造ユニットがランダム性に結合した構造

スチレンユニット

【0097】

【化23】

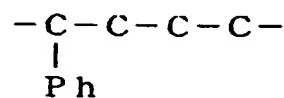


【0098】

交互構造ユニット

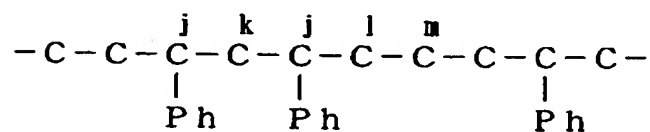
【0099】

【化24】



【0100】

【化25】

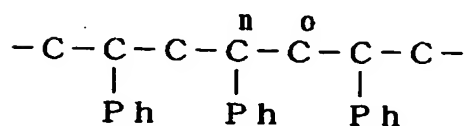


【0101】

(6) 3個以上のスチレンユニットのヘッドーテイル連鎖からなる構造

【0102】

【化26】



【0103】

25.1~25.2 ppm (c)

36.4~36.5 ppm (b)

44.8~45.4 ppm (a)

2 9 . 4 ~ 2 9 . 9 p p m	(g)
3 6 . 5 ~ 3 6 . 8 p p m	(e)
2 7 . 2 ~ 2 7 . 6 p p m	(f)
4 5 . 4 ~ 4 6 . 1 p p m	(d , h)
3 4 . 5 ~ 3 4 . 9 p p m	(i)
4 2 . 3 ~ 4 3 . 6 p p m	(j)
4 3 . 7 ~ 4 4 . 5 p p m	(k)
3 5 . 6 ~ 3 6 . 1 p p m	(l)
2 4 . 0 ~ 2 4 . 9 p p m	(m)
4 0 . 4 ~ 4 1 . 0 p p m	(n)
4 3 . 0 ~ 4 3 . 6 p p m	(o)

以上のピークは、測定条件や溶媒等の影響、隣接する構造からの遠距離効果、スチレン含量により、若干のシフトやピークのマクロ構造、あるいはピークショルダーが生じる場合がある。

【 0 1 0 4 】

これらのピークの帰属は、Macromolecules, 13, 849 (1980)、Stud. Surf. Sci. Catal., 517, 1990、J. Appl. Polymer Sci., 53, 1453 (1994)、J. Polymer Phys. Ed., 13, 901 (1975)、Macromolecules, 10, 773 (1977)、欧州特許416815号公報、特開平4-130114号公報の各文献、¹³C-NMR Inadequate法、DEPT法、及び¹³C-NMRデータベースSTN (Specinfo) によるピークシフト予測で行った。

【 0 1 0 5 】

各実施例で得られた共重合体の構造指数 λ 値、スチレンユニット-エチレンユニット交互構造のアイソタクティックダイアッド分率 m 値をそれぞれ上記の式 (i)、(ii) に従って求めた。

実施例で得られた λ 値及び m 値を表3に示す。また、¹H-NMRにより求めたジエン含量を示す。

【0 1 0 6】

【表 3】

実施例	S t 含量 (mol%)	ジビニルベンゼン含量 (mol%)	λ 値	m 値
実施例 1-A	8. 3	0. 0 4 ± 0. 0 3	6	> 0. 9 5
実施例 2-A	9. 7	0. 0 5 ± 0. 0 4	6	> 0. 9 5
実施例 3-A	9. 6	0. 1 0 ± 0. 0 6	7	> 0. 9 5
実施例 4-A	1 2. 2	0. 0 5 ± 0. 0 4	9	> 0. 9 5
実施例 5-A	1 1. 0	0. 0 8 ± 0. 0 6	8	> 0. 9 5
実施例 7-A	1 2. 8	0. 0 5 ± 0. 0 4	7	> 0. 9 5

【0 1 0 7】

表 4 に得られた各ポリマーの物性試験結果を示す。

【0 1 0 8】

【表 4】

ポリマー種類	実施例 1	実施例 2		実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
	1-B	2-B	2-A (クロス化前)	3-B	4-B	5-B	6-B	7-B
破断伸び (%)	540	427	540	453	400	292	550	300
降伏点強度 (MPa)	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない
破断点強度 (MPa)	36.3	32.2	39.0	34.5	42.0	25.0	39.4	35.0
引張弾性率 (MPa)	41.7	166	27.0	141	188	440	98.4	241
100%モジュラス (MPa)	8.4	17.2	5.2	16.1	19.0	24	13.4	20.0
300%モジュラス (MPa)	17.1	23.8	8.0	23.2	27.0	-	22.0	35.0
永久伸び (%)	25	65	15	65	未測定	未測定	未測定	未測定
硬度 (シヨア-A)	90	96	88	95	97	99	97	97
硬度 (シヨア-D)	49	48	40	48	62	69	44	63
ピカット軟化点 (°C)	88	93	83	92	101	104	98	96
MFR (g/10min.) 200°C	5.7	14.5	15.2	2.1	0.4	1.4	3.1	3.5

【0109】

スチレンをクロス共重合化したスチレンーエチレンージエン共重合体とポリスチレンのホモポリマーを含有する組成物は、高い初期弾性率、100%、300%モジュラス及びショアー硬度を示し、また高い耐熱性（ピカット軟化点）を示すことがわかる。これらの傾向はクロス共重合化前のスチレンーエチレンージエン共重合体との物性比較により明らかである。

さらに、本発明で得られたクロス共重合化したスチレンーエチレンージエン共重合体とポリスチレンのホモポリマーを含有する組成物は、良好な加工性（MFR、荷重5kg、200℃で測定したMFRが0.2g/10分以上）を示す。これは、本発明に用いる配位重合触媒が、高い効率でジエンを共重合することができるために、ジエンの使用量が非常に低いレベルで十分にクロス化が進行するためである。配位重合液中の残留ジエン量／濃度が十分に少ないことにより、配位重合中に共重合体のジエンユニットでの架橋が極めて低いレベルに抑えられ、ゲル成分の生成が抑制されるためと考えられる。さらに、引き続くアニオン重合工程においても、ジエン量／濃度が低いため、アニオン重合によるゲル成分の生成が抑制される。上記配位重合工程、アニオン重合工程でのゲル成分生成がきわめて低いレベルに抑えられているため、良好な成形性が得られる。

【0110】

本実施例で得られたクロス化共重合体から、スチレンホモポリマーを除くため、以下の手順で溶媒分別を実施した。クロス化共重合体1～2gを精秤し、熱した適量のトルエンに溶解させた。本実施例のクロス共重合体は100℃程度の熱トルエンに実質的に溶解させることができる。このトルエン溶液を100倍容の冷アセトン中にゆっくり滴下し、アセトン不溶分をろ過、真空乾燥（80℃、重量変化が無くなるまで）することで、アセトン不溶性分を得た。

表5に溶媒分別の結果とアセトン不溶分画（ポリマー4-C、7-C）の分析結果を示す。それぞれクロス共重合化前のポリマー（ポリマー4-A、7-A）と比較し、スチレン含量、分子量Mwが増加している。1H-、13C-NMR測定では、アセトン不溶分画（ポリマー4-C、7-C）にはアタクティックPS連鎖構造に由来するピークが観測された。また、DSC測定ではアタクティックP

S連鎖構造に由来する90～100℃のガラス転移点が観察された。このアセトン不溶成分にはGPC測定により、アニオン重合によるポリスチレンホモポリマーに帰属する分子量分布 (M_w/M_n) 1.0から1.3程度の鋭いピークが観測されず、実質的にスチレンホモポリマーを含まない分画であることが確認された。

【0-1-1-1】

【表 5】

溶媒分別後

実施例	ポリマー	アセトン不溶分率 重量%	スチレン含量 (mol%)	Mw /10 ⁴	Mw/Mn	ガラス 転移温度 °C	融点 °C
実施例 4	4-C	85	25.4	28.7	1.7	-24 94	72.6
実施例 7	7-C	79	28.1	26.9	2.1	-20 95	70.9

※ スチレンホモポリマーに対応するガラス転移点は、融点ピークと重なり、明確ではない。

1) 収量の欄に記載してある1、2、3、4、5-Aの数値は重合液からその一部を抜き出して回収した量を示す。

アセトン不溶分画（ポリスチレンホモポリマーを実質的に含まないクロス共重合体）を熱プレス成形（180℃、50kg/cm²）して、厚さ0.1～0.2mmフィルムを作成した。これを1号型テストピース形状にカットし、同様に引っ張り試験を実施した。この結果をクロス化前（ポリマー4-A、7-A）、クロス共重合体（ポリマー4-B、7-B）と比較した。（表6）

【0113】

【表 6】

溶媒分別後のポリマーの物性

	実施例 4				実施例 7		
	4-A クロス化前	4-B クロス化後	4-C 溶媒分別 (アセトン不要分)	7-A クロス化前	7-B クロス化後	7-C 溶媒分別 (アセトン不要分)	
破断伸び (%)	5 2 0	4 0 0	2 8 3	5 6 0	3 0 0	2 3 3	
降伏点強度 (MPa)	降伏点は 観察されない。	降伏点は 観察されない。	降伏点は 観察されない。	降伏点は 観察されない。	降伏点は 観察されない。	降伏点は 観察されない。	
破断点強度 (MPa)	2 6 . 0	4 2 . 0	2 4 . 7	3 1 . 0	3 5 . 0	2 3 . 3	
引張弾性率 (MPa)	1 3 . 7	1 8 8	1 0 1	1 2 . 1	2 4 1	4 1 . 9	
100%モジュラス (MPa)	4 . 0	1 9 . 0	1 7 . 0	3 . 3	2 0 . 0	1 3 . 0	
300%モジュラス (MPa)	7 . 5	2 7 . 0	-	8 . 0	2 8 . 0	-	
ビカッ卜軟化点 (℃)	7 2	1 0 1	未測定	7 3	9 6	未測定	

【0114】

クロス化前と比較し、高い引っ張り弾性率を示すことがわかる。ピカット軟化点は未測定であるが、ポリマー4-C、7-Cは、クロス鎖のポリスチレン構造に由来する高い T_g (90~100℃)を示し、耐熱性が向上していることは明らかである。

【0115】

実施例8で得られた共重合体には、 ^1H-NMR によって、イソプレンユニットに由来するピークが観察された（ピークシフト値対TMS、5.0~5.2 ppm）。スチレン-イソプレン共重合クロス鎖を有するクロス共重合体であると考えられる。

【0116】

【発明の効果】

本発明によれば、力学特性、高温特性、相溶性、透明性、加工性に優れたクロス共重合化オレフィン-スチレン-ジエン共重合及びその組成物が提供され、さらにこのクロス共重合体及びその組成物の工業的に優れた製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

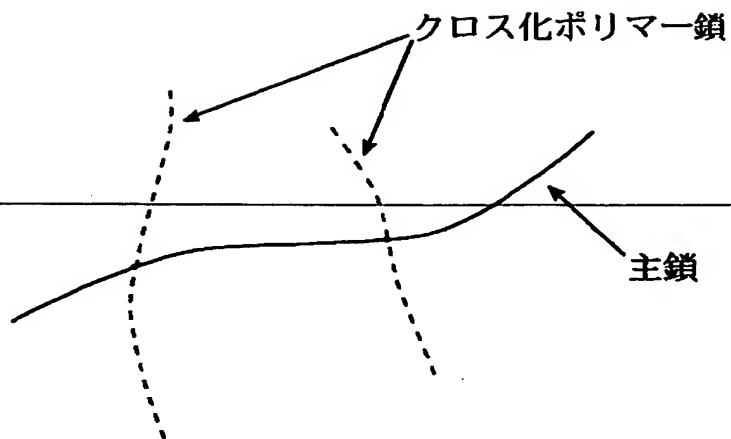
【図1】 本発明のクロス化共重合体を表す概念図

【図2】 従来のグラフト化共重合体を表す概念図

【書類名】

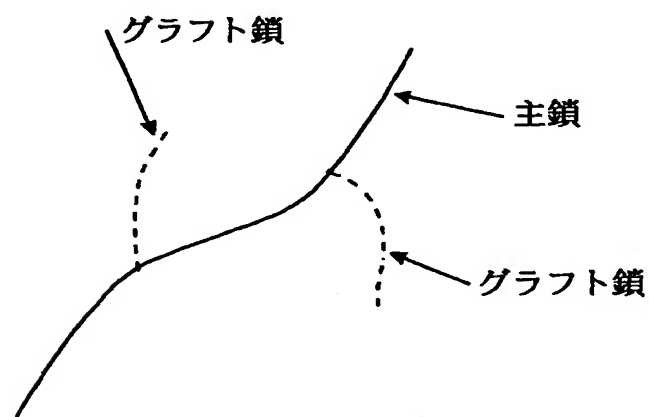
図面

【図 1】



クロス共重合体

【図 2】



グラフト共重合体

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、加工性、力学特性、高温特性、相溶性、透明性に優れた、均一性の高いビニル化合物重合体クロス共重合化オレフィーンスチレンージエン共重合体およびその組成物とその製造方法を提供する。

【解決手段】 スチレン含量が0.03モル%以上9.6モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンであるオレフィーンスチレンージエン共重合体に、ビニル化合物をクロス化重合してなるクロス共重合体であって、荷重5kg、200℃で測定したMFRが0.2g/10分以上であることを特徴とするクロス共重合体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第258618号
受付番号	59900888944
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 9月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 9月13日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003296]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
氏 名	電気化学工業株式会社